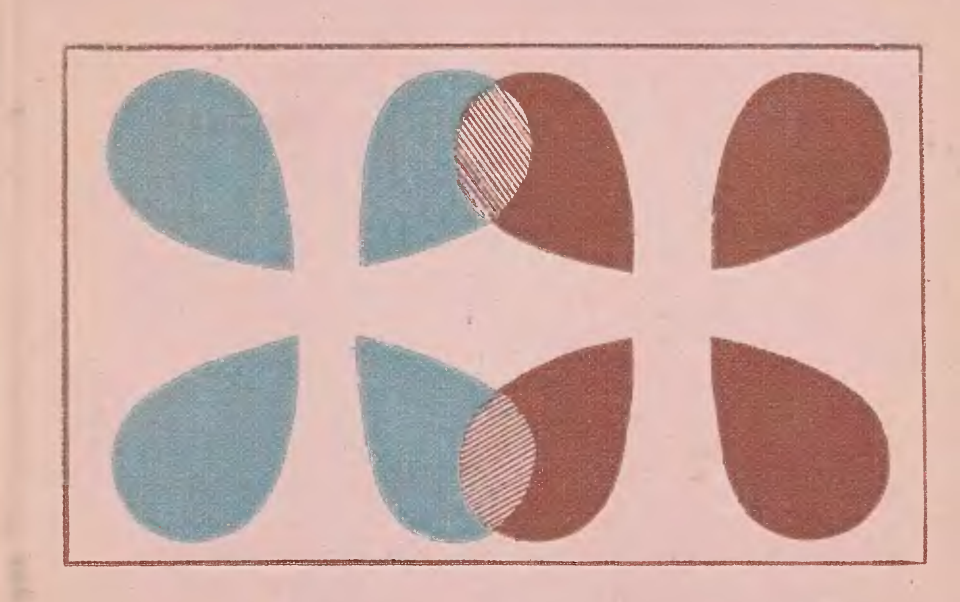


Ф. Басоло, Р. Джонсон

# химия координационных соединений

# COORDINATION CHEMISTRY

## The Chemistry of Metal Complexes

**FRED BASOLO**
Northwestern University

**RONALD C. JOHNSON**
Emory University

1964
W. A. BENJAMIN, INC., NEW YORK–AMSTERDAM

Ф. БАСОЛО, Р. ДЖОНСОН

# ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

*Перевод с английского*

канд. хим. наук Е. К. АСТАХОВОЙ

*Под редакцией*

доктора хим. наук, профессора
К. В. АСТАХОВА

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва 1966

В книге, специально написанной для учащихся первого года обучения в высших химических учебных заведениях, в простой и ясной форме изложены основы учения о координационных соединениях. Рассмотрены стереохимия комплексных соединений, методы их получения и химические реакции, устойчивость комплексов, химическая кинетика и механизм реакций, протекающих с участием комплексных соединений. В конце каждой главы помещены списки упражнений по вопросам, рассмотренным в главе, и литература, рекомендуемая авторами для углубленного изучения темы.

Несмотря на то что книга предназначена для студентов химических и химико-технологических учебных заведений, она будет также интересна и полезна самому широкому кругу химиков-неоргаников и физикохимиков.

*Редакция литературы по химии*

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Химия комплексных соединений давно уже вышла за рамки одного из разделов неорганической химии; в настоящее время почти все неорганические соединения можно рассматривать как координационные. Таким образом, учение о комплексообразовании пронизывает всю неорганическую химию. Достаточно сказать, что все кислородсодержащие кислоты, например хлора, и их анионы можно представить как комплексы, т. е. считать их возникшими в результате проявления координационной связи.

Теория образования координационных соединений является общей теорией образования химических соединений, поэтому значение химии комплексных соединений исключительно велико как для неорганической, так и для органической химии.

Предлагаемый русский перевод книги Басоло и Джонсона, хотя и посвящен химии координационных соединений, может вызвать интерес у всех химиков, даже у тех, которые непосредственно не занимаются изучением этих соединений.

Книга написана на современном научном уровне. Авторы рассматривают координационные соединения в свете теории молекулярных орбит, в частности метода ЛКАО (линейной комбинации атомных орбит), и широко используют представления теорий кристаллического поля и поля лигандов. Авторы стремились в доступной студентам первого курса форме изложить применение указанных выше теорий для объяснения различных свойств комплексов и явлений, связанных с образованием координационных соединений, ионов, главным образом элементов первого переходного ряда (семейства $3d$). Книга посвящена различным вопросам химии координационных соединений: номенклатуры комплексов, их устойчивости и методов приготовления, кинетики образования комплексов и реакции с их участием, каталитического действия комплексов и т. д.

Разнообразие вопросов, затронутых в этой небольшой по объему книге, обусловило в отдельных случаях некоторую схематичность изложения материала, однако это не умаляет больших достоинств ее.

Мы не считали целесообразным вносить какие-либо дополнения к тексту, а стремились возможно правильней передать на русском языке смысл текста и лишь исправили явные опечатки. Однако в некоторых случаях мы не разделяем мнение авторов, например о равнозначности побочной валентности и координационного числа. Можно было бы привести несколько примеров из книги, с которыми трудно согласиться, в частности с предложенным авторами строением молекулы карбонила кобальта и т. д.

Чтобы сохранить целостность номенклатуры комплексных соединений, использованной авторами, в переводе она сохранена, хотя в некоторых случаях и не соответствует терминологии, принятой в советской химической литературе.

С появлением этой книги на русском языке химическая литература пополнится материалами, посвященными популяризации современных идей в неорганической химии.

*К. Астахов*

*Эта книга посвящается профессору Джону К. Бейлару-старшему, исследования которого и работа по воспитанию студентов сыграли большую роль в развитии химии координационных соединений в США.*

# ПРЕДИСЛОВИЕ АВТОРОВ

Химия координационных соединений касается главным образом комплексов металлов, но многие ее положения применимы и к химии вообще. Поэтому начинающие студенты получат несомненную пользу от усвоения основ координационной химии, которые помогут им позднее разобраться в более сложных вопросах.

Несмотря на то что учебники по общей химии обычно содержат краткие сведения о комплексах металлов и координационной химии, их ограниченный объем не позволяет обсудить многие важные аспекты этого предмета. Учитывая все вышесказанное, настоящая книга предназначена для первокурсников как дополнение, включающее имеющийся в настоящее время материал по химии координационных соединений. Авторы считают, что книга будет полезна и для выпускных классов школ, изучающих неорганическую химию.

В книге применительно к комплексам металлов использованы современные теоретические представления. На первый взгляд это может показаться более трудным по сравнению с традиционным изложением. Однако педагогический опыт авторов позволяет считать, что начинающие студенты в состоянии усвоить эти концепции, которые облегчат им в дальнейшем понимание материала более сложных курсов. Метод валентных связей в книге упоминается только вскользь, в то время как теории кристаллического поля и молекулярных орбит рассмотрены детально. Эти теории использованы для объяснения устойчивости комплексов металлов. В книгу включены также современные теории о механизмах реакций.

Авторы высоко оценят как предложения по улучшению книги, так и отклики на нее студентов. Мы благодарим д-ра С. А. Джонсона, который прочел всю рукопись и сделал много полезных замечаний. Один из нас (Ф. Б.) благодарит д-ра В. Каглиоти и сотрудников его института при университете в Риме, где была написана часть этой книги, за их великодушную помощь и гостеприимство.

*Фред Басоло,*
Эванстон, Иллинойс

*Рональд Джонсон,*
Атланта, Джорджия

Июль 1964 г.

# I

# ВВЕДЕНИЕ. ИСТОРИЧЕСКОЕ РАЗВИТИЕ

## 1. Введение

На ранней стадии изучения химии студент сталкивается с классом соединений, называемых *координационными соединениями*, *комплексами металлов* или просто *комплексами*. Это такие соединения, молекула или ион которых содержит центральный атом или ион, обычно металла, окруженный некоторым числом других ионов или молекул. Комплексы стремятся сохранить свою индивидуальность даже в растворе, хотя частично и способны к диссоциации. В зависимости от суммы зарядов центрального атома и окружающих его ионов и молекул комплекс может быть катионом, анионом или вообще не иметь заряда. Химия этого типа соединений и описана в данной книге.

Координационные соединения имеют большое значение в химической промышленности и в быту. В 1963 г. Нобелевская премия по химии была присуждена доктору Циглеру в Институте Планка в Германии и профессору Миланского университета Натта в Италии. Их исследования внесли существенный вклад в развитие метода полимеризации этилена при низком давлении, при помощи которого в настоящее время делают тысячи предметов домашнего обихода. Катализатор Циглера — Натта для полимеризации этилена представляет собой комплексное соединение алюминия и титана. Важность комплексов в жизни становится очевидной, если учесть, что хлорофилл, ответственный за фотосинтез в растениях, является комплексом магния, а гемоглобин, снабжающий кислородом клетки животных,— комплексом железа.

Без сомнения, студент уже встречался с координационными соединениями. Их широко используют в качественном анализе для разделения некоторых ионов металлов и для идентификации неизвестных ионов. В качестве примера можно привести опыт по обнаружению серебра. Если

в растворе присутствуют ионы серебра, то добавление ионов хлора вызывает немедленное осаждение хлорида серебра. Этот осадок растворим в избытке водного раствора аммиака; но если к этому прозрачному раствору добавить азотной кислоты, белый осадок образуется вновь. Эти процессы обусловлены равновесиями (1) и (2):

$$Ag^+ + Cl^- \rightleftarrows \underset{\text{Белый}}{AgCl\downarrow}, \quad (1)$$

$$AgCl + 2NH_3 \rightleftarrows \underset{\text{Прозрачный раствор}}{[Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^-}. \quad (2)$$

Белый осадок образуется, как видно по уравнению (1), потому что AgCl почти не растворимо в воде. Однако оно растворимо в избытке аммиака вследствие образования устойчивого комплексного иона $[Ag(NH_3)_2]^+$ в соответствии с уравнением (2). Добавление избытка $HNO_3$ к прозрачному раствору вызывает смещение равновесия (2) влево, и белый осадок AgCl появляется вновь; это обусловлено понижением концентрации $NH_3$ вследствие его взаимодействия с ионами $H^+$, ведущего к образованию $NH_4^+$.

Образование комплексных ионов часто сопровождается резким изменением окраски. Хорошо известным примером является использование раствора $CoCl_2$ в качестве бесцветных чернил. Написанное этим раствором не видно до тех пор, пока бумагу не нагреют. После нагревания появляется очень слабая голубая окраска, которая затем медленно исчезает. Явление, обусловливающее появление окраски, описано уравнением (3). Бледно-розовый акво-комплекс $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ при сильном разбавлении почти бесцветен

$$2\,[Co(H_2O)_6]Cl_2 \rightleftarrows Co[CoCl_4] + 12H_2O, \quad (3)$$

Бледно-розовый («бесцветный» при разбавлении) — Голубой

так что написанное им практически не видно. При нагревании вода испаряется и появляется голубой комплекс $[CoCl_4]^{2-}$. Его окраска достаточно интенсивна, чтобы легко прочитать написанное. На воздухе голубой комплекс медленно поглощает из атмосферы влагу, и вновь образуется перво-

начальный бесцветный комплекс, который делает написанное вновь невидимым.

Эти примеры служат иллюстрацией того, что координационные соединения часто встречаются в жизненной практике. До начала XX в. природа этих веществ не была понята и их называли «комплексными (сложными) соединениями». Этот термин сохранился и в настоящее время, но не по причине их сложности. Результатом глубокого изучения этих систем явилось такое расширение представлений о них, что они больше не считаются сложными. Вообще знание свойств комплексов необходимо для понимания химии металлов.

## 2. Историческое развитие

Наука обычно развивается одним и тем же путем: вначале происходит накапливание опытных фактов посредством тщательно проводимых экспериментов, которое сопровождается попыткой объяснить и привести их в соответствие с подходящей теорией. Следует учесть, что в отличие от опытных фактов теории часто могут изменяться при получении более подробной информации. Содержание этой и следующих глав может служить хорошим примером того, как может изменяться теория, иногда даже до полного ее отрицания.

### *Открытие*

Трудно установить, когда точно впервые были открыты комплексы металлов. Возможно, раньше всего была описана прусская голубая $KCN \cdot Fe(CN)_2 \cdot Fe(CN)_3$, которая была получена Дисбахом, готовившим краски для художников в Берлине в начале XVIII в. Однако обычно считают, что первым был открыт в 1798 г. Тассэром гексаамминкобальт(III)хлорид. Это открытие является действительным началом развития химии координационных соединений, так как существование со своеобразными свойствами $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ вызвало к нему и к аналогичным системам большой интерес. Несмотря на то что открытие Тассэра было случайным, но понимание им того, что он нашел нечто новое и отличное от известного ранее, подтверждало его способности исследователя.

Экспериментальные наблюдения Тассэра не могли быть объяснены на основе химических представлений, существовавших в то время; необходимо было понять, как $CoCl_3$ и $NH_3$, сами по себе устойчивые соединения, по-видимому с насыщенной валентностью, могут реагировать и давать другое очень устойчивое химическое соединение. Это озадачило химиков и стимулировало их дальнейшие исследования в этой области. Однако ответ был найден столетием позже. За это время были приготовлены многие соединения такого же типа и изучены их свойства. Были предложены некоторые теории, которые затем отвергли, так как они не смогли объяснить последующие экспериментальные данные.

### *Получение и свойства*

Получение комплексов металлов обычно предусматривает реакцию между молекулой соли и какой-либо другой молекулой или ионом (гл. IV). Многие ранние работы были проведены с аммиаком; получающиеся комплексы были названы *амминами металлов*. Было обнаружено, что другие амины и такие анионы, как $CN^-$, $NO_2^-$, $NCS^-$ и $Cl^-$, также образуют комплексы металлов. При помощи этих анионов было приготовлено много соединений, каждое из которых сначала было названо по имени химика, который его получил (табл. 1). Некоторые из этих названий сохранились до сих пор; но скоро оказалось, что такая номенклатура неудовлетворительна.

*Таблица 1*

**Название соединений по имени их открывателей**

| Комплекс | Название | Современная формула |
|---|---|---|
| $Cr(SCN)_3 \cdot NH_4SCN \cdot 2NH_3$ | Соль Рейнеке | $NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ |
| $PtCl_2 \cdot 2NH_3$ | Зеленая соль Магнуса | $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$ |
| $Co(NO_2)_3 \cdot KNO_2 \cdot 2NH_3$ | Соль Эрдмана | $K[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]$ |
| $PtCl_2 \cdot KCl \cdot C_2H_4$ | Соль Цейзе | $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ |

Так как многие комплексные соединения окрашены, то возникла система их названий по окраске (табл. 2).

*Таблица 2*

**Комплексные соединения, названные по их окраске**

| Комплекс | Окраска | Название | Современная формула |
|---|---|---|---|
| $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ | Желтая | Лутеохлорид кобальта | $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ |
| $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ | Пурпурная | Пурпуреохлорид кобальта | $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ |
| $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ | Зеленая | Празеохлорид кобальта | *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ |
| $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ | Фиолетовая | Виолеохлорид кобальта | *цис*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$ |
| $CoCl_3 \cdot 5NH_3 \cdot H_2O$ | Красная | Розеохлорид кобальта | $[Co(NH_3)_5H_2O]Cl_3$ |
| $IrCl_3 \cdot 6NH_3$ [a] | Белая | Лутеохлорид иридия | $[Ir(NH_3)_6]Cl_3$ |

[a] В названии этого соединения есть приставка *лутео* вследствие того, что комплекс содержит шесть молекул $NH_3$, а не из-за его окраски (см. текст).

В основе такой системы лежит тот факт, что окраска хлораамминных комплексов кобальта(III) и хрома(III), содержащих одинаковое число молекул аммиака, очень близка. В дальнейшем эта система была использована для обозначения числа молекул аммиака в комплексе без учета окраски. Например, $IrCl_3 \cdot 6NH_3$ белого цвета, а не желтого, как означает приставка *лутео*. Очевидно, такая система не практична, и вскоре она была отброшена. Применяемая в настоящее время система номенклатуры описана в конце данной главы.

Хлорамминные комплексы кобальта(III) [и аналогичные комплексы хрома(III)] отличаются от своих хлоридов не только окраской, но и реакционной способностью. Например, добавление к раствору нитрата серебра свежеприготовленного раствора $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ приводит к немедленному осаждению всех ионов хлора. Тот же опыт с $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ показывает, что в этом случае осаждаются только $^2/_3$ ионов хлора; $^1/_3$ ионов осаждается медленно при продолжительном стоянии. Результаты таких исследований приведены в табл. 3. На основании этих наблюдений можно предположить, что в $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ и $IrCl_3 \cdot 6NH_3$ все ионы хлора одинаковы, а в $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ и $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ имеется два разных типа ионов хлора. Один тип, возможно, аналогичен ионам хлора в хлористом натрии и легко осаждается в виде хлористого серебра, в то время как другой тип ионов хлора прочно удерживается в комплексе и не осаждается при действии нитрата серебра.

*Таблица 3*

**Число ионов хлора в комплексе, осаждающихся из раствора в виде AgCl**

| Комплекс | Число осаждающихся ионов $Cl^-$ | Современная формула |
|---|---|---|
| $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ | 3 | $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $3Cl^-$ |
| $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ | 2 | $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, $2Cl^-$ |
| $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ | 1 | $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$, $Cl^-$ |
| $IrCl_3 \cdot 3NH_3$ | 0 | $[Ir(NH_3)_3Cl_3]$ |

Полезную информацию о числе ионов, образующихся в растворе из различных комплексов, дает и иной род опытов. Чем больше число ионов в растворе, тем больше его электропроводность. Поэтому сравнение электропроводности растворов, содержащих координационные соединения с одной и той же концентрацией, позволяет оценить число ионов в каждом комплексном соединении. Эти сведения были получены для нескольких серий комплексов; некоторые данные приведены в табл. 4. Результаты показывают, что с уменьшением числа молекул аммиака в комплексе число ионов также падает до нуля, а затем снова возрастает.

*Таблица 4*

**Мольная проводимость комплексов платины (IV)**

| Комплекс | Мольная проводимость, *ом*$^{-1}$ | Число ионов | Современная формула |
|---|---|---|---|
| $PtCl_4 \cdot 6NH_3$ | 523 | 5 | $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$, $4Cl^-$ |
| $PtCl_4 \cdot 5NH_3$ | 404 | 4 | $[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$, $3Cl^-$ |
| $PtCl_4 \cdot 4NH_3$ | 229 | 3 | $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$, $2Cl^-$ |
| $PtCl_4 \cdot 3NH_3$ | 97 | 2 | $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^{+}$, $Cl^-$ |
| $PtCl_4 \cdot 2NH_3$ | 0 | 0 | $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ |
| $PtCl_4 \cdot NH_3 \cdot KCl$ | 109 | 2 | $K^+$, $[Pt(NH_3)Cl_5]^-$ |
| $PtCl_4 \cdot 2KCl$ | 256 | 3 | $2K^+$, $[PtCl_6]^{2-}$ |

Кроме того, уже давно было замечено, что некоторые комплексы, имеющие один и тот же химический состав, существуют в двух разных формах. Примерами могут служить зеленая и фиолетовая разновидности $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Обе формы не всегда отличаются только по цвету; часто у них различны и другие физические и химические свойства. Например, α- и β-формы $PtCl_2 \cdot 2NH_3$; обе имеют одинаковый кремовый цвет, но отличаются растворимостью и химической активностью.

Все полученные экспериментальные данные необходимо было обобщить подходящей теорией, и поэтому было выдвинуто несколько гипотез и теорий. Здесь будет рассмотрена одна из них, которая была распространена достаточно широко, а потом оказалась ошибочной. Кроме того, будет обсуждена также координационная теория Вернера, которая устояла перед испытанием временем и дала удовлетворительное объяснение существования и поведения комплексов металлов.

### *Цепная теория Бломстранда — Иергенсена*

Развитие структурной теории органических соединений предшествовало появлению такой же теории для комплексных соединений; таким образом, ученые начали рассматривать структуру комплексов в то время, когда концепция

четырехвалентности углерода была уже разработана и установлено образование в органических соединениях углерод-углеродных цепей. Эта концепция оказала заметное влияние на умы химиков того времени. Нет сомнения в том, что она повлияла и на Бломстранда, шведского профессора химии в Университете в Лунде, предложившего в 1869 г. для объяснения существования комплексов цепную теорию.

Так как в то время считали, что элементы имеют один тип валентных связей, Бломстранд и его студент Иергенсен (будущий профессор университета в Копенгагене) предположили, что кобальт(III) в своих комплексах может иметь только три связи. Поэтому для объяснения наличия еще шести дополнительных молекул аммиака в комплексе $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ они использовали цепную структуру (I). В соответствии с этой формулой три иона хлора отделены от атома кобальта на некоторое расстояние;

$$Co\begin{cases} NH_3-Cl \\ NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-Cl \\ NH_3-Cl \end{cases}$$

I

$$Co\begin{cases} Cl \\ NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-Cl \\ NH_3-Cl \end{cases}$$

II

поэтому полагали, что они легко осаждаются в виде хлорида серебра при добавлении $Ag^+$. Эта теория представляет строение $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ структурой II. В соответствии с этой формулой один ион хлора непосредственно соединен с атомом кобальта; поэтому полагали, что этот ион не ионизируется и сразу не осаждается в виде хлорида серебра. Структура III для $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ также соответствует опытным данным, подтверждающим, что в этом комплексе два иона хлора удерживаются прочнее, чем третий:

$$Co\begin{cases} Cl \\ NH_3-NH_3-NH_3-NH_3-Cl \\ Cl \end{cases}$$

III

$$Co\begin{cases} Cl \\ NH_3-NH_3-NH_3-Cl \\ Cl \end{cases}$$

IV

Следующий член этой серии $CoCl_3 \cdot 3NH_3$ был представлен формулой IV. В соответствии с такой структурой этот комплекс должен вести себя аналогично $CoCl_3 \cdot 4NH_3$. Профессору Иергенсену, очень способному экспериментатору, не удалось получить соединение $CoCl_3 \cdot 3NH_3$. Однако вместо этого он приготовил аналогичный иридиевый комплекс $IrCl_3 \cdot 3NH_3$. Раствор этого соединения не проводил электрический ток и не давал осадка при добавлении нитрата серебра. Так Иергенсену удалось показать, что его цепная теория не верна.

### *Координационная теория Вернера*

Современному пониманию природы комплексов мы обязаны остроумному представлению, развитому Альфредом Вернером, профессором химии в Цюрихе, лауреатом Нобелевской премии 1913 г. В 1893 г., в возрасте всего лишь 26 лет, он предложил теорию, которую теперь обычно называют *координационной теорией Вернера*, ставшую ведущей в неорганической химии и в учении о валентности. Три наиболее важных положения этой теории следующие:

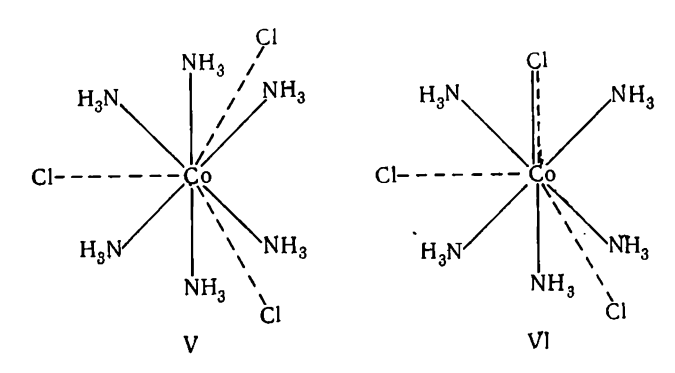
1. Большинство элементов проявляет два типа валентности: а) главную валентность (------) и б) побочную валентность (——). В современной терминологии (а) соответствует *степени окисления* и (б) — *координационному числу*.

2. Каждый элемент стремится насытить как главную, так и побочную валентности.

3. Побочная валентность направлена к точно фиксированным положениям в пространстве. [Следует отметить, что это является основой стереохимии комплексов (гл. III).]

Сформулировав эти основные положения, нужно вернуться к описанным ранее экспериментальным фактам и посмотреть, как их объясняет координационная теория Вернера. Целесообразно вновь обратиться к хлораминам кобальта(III). По этой теории первый член ряда $CoCl_3 \cdot 6NH_3$ имеет строение V и формулу $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. Главная валентность, или степень окисления кобальта, равна 3. Три иона хлора насыщают главную валентность атома кобальта; ионы, нейтрализующие заряд иона металла, присоединены к нему за счет главной валентности. Побочная валентность, или *координационное число* (часто сокращенно обозначают

К. Ч.), для Co(III) равна 6. Координационным числом называют число атомов или молекул, присоединенных непосредственно к атому металла. Молекулы аммиака используют побочную валентность. Говорят, что они *координируются* ионом металла; их называют *лигандами*. Лиганды (в данном случае молекулы аммиака) присоединены непосредственно к атому металла; они образуют *координационную сферу* металла. Ион кобальта(III) уже

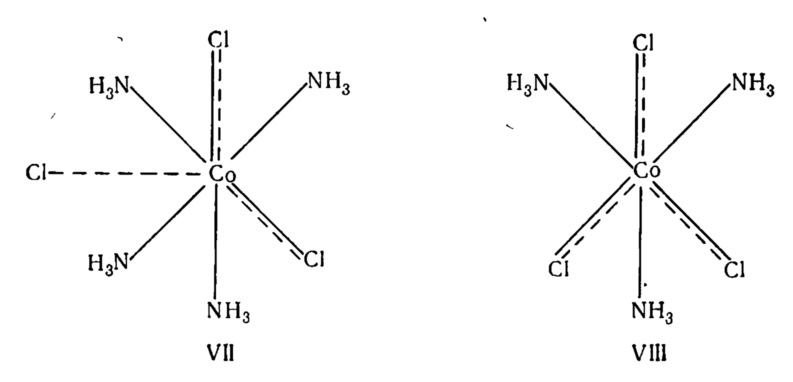



окружен шестью молекулами аммиака, так что ионы хлора не могут быть в координационной сфере, а следовательно, они находятся дальше от иона металла и не связаны с ним прочно. Таким образом, раствор комплекса проводит электрический ток за счет четырех ионов, и ионы хлора легко осаждаются ионами $Ag^+$ в виде хлорида серебра.

Вернер представил $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ формулой VI. Это согласуется с положением 2, утверждающим, что в комплексе главная и побочная валентности должны быть насыщены. В $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ для насыщения побочной валентности имеется только пять молекул аммиака, поэтому один ион хлора должен одновременно насыщать оба типа валентности. Связь такого лиганда с центральным атомом Вернер изображал комбинацией сплошной и пунктирной линий ═══. Такой ион хлора трудно осаждается из раствора под действием иона серебра. Комплексный катион $[Co^{(III)}(NH_3)_5Cl]^{2+}$ имеет заряд 2+, так как $Co^{3+} + Cl^- = +3-1 = +2$. Современная формула $CoCl_3 \cdot 5NH_3$ имеет вид: $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

Распространение этой теории на следующий член ряда $CoCl_3 \cdot 4NH_3$ приводит к формуле VII. Два иона хлора насыщают оба типа валентности — главную и побочную; следовательно, они прочно удерживаются в координационной сфере. Поэтому в растворе комплекс диссоциирует на два иона, $Cl^-$ и $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

Особое положение занимает следующий член ряда: $CoCl_3 \cdot 3NH_3$. По теории Вернера его можно представить




структурой VIII и формулой $[Co(NH_3)_3Cl_3]$. В противоположность цепной теории, в соответствии с которой этот комплекс при диссоциации должен дать один ион хлора, теория Вернера предсказывает, что комплекс не будет диссоциировать в растворе. Полученные экспериментальные данные (табл. 3 и 4) показывают, что соединения типа $[M^{(III)}(NH_3)_3Cl_3]$ не ионизированы в растворе. Этот факт доказывает несостоятельность цепной теории и подтверждает правильность координационной теории.

Третий постулат теории Вернера связан со стереохимией комплексов. Координационная теория правильно объясняет многие структурные особенности координационных соединений. Чрезвычайно важным явилось определение структуры комплексов с координационным числом 6. *Изомерами* называют соединения, отвечающие одной и той же формуле, но обладающие различным строением. До открытия рентгеновских лучей пространственную конфигурацию молекул определяли сравнением числа известных изомеров с числом теоретически возможных струк-

тур. Этим методом можно доказать, что некоторые структуры неверны, и получить свидетельство в подтверждение (но не в доказательство) правильности той или иной конфигурации.

Вернер с успехом использовал такой метод для демонстрации октаэдрической структуры комплексов с координационным числом 6. Метод основан на предположении, что шестикоординационная система имеет структуру, в которой шесть лигандов симметрично расположены на равном расстоянии от центрального атома. Далее, если предположить, что тремя наиболее вероятными структурами являются 1) плоская, 2) тригональная призма, 3) октаэдрическая (табл. 5), и сравнить число известных изомеров с числом теоретически предсказанных для каждой из этих структур, то для второго и третьего соединений (табл. 5) в случае плоской структуры и тригональной призмы должно быть по три изомера. В действительности же найдено, что

*Таблица 5*

**Число известных изомеров в сравнении с числом теоретически возможных для трех различных структур**

| Комплекс | Число известных изомеров | Плоская | Тригональная призма | Октаэдр |
|---|---|---|---|---|
| $MA_5B$ | Один | Один | Один | Один |
| $MA_4B_2$ | Два | Три (1,2; 1,3; 1,4) [a] | Три (1,2; 1,4; 1,6) | Два (1,2; 1,6) |
| $MA_3B_3$ | Два | Три (1,2,3; 1,2,4; 1,3,5) | Три (1,2,3; 1,2,4; 1,2,6) | Два (1,2,3; 1,2,6) |

[a] Числа указывают положение групп B.

комплексы этого типа существуют только в двух формах, что соответствует числу изомеров, теоретически возможных для октаэдрической структуры.

Эти результаты дают косвенное свидетельство, но не прямое доказательство, что плоская структура и структура тригональной призмы неверны. Неудача в получении третьего изомера еще не позволяет считать, что комплекс не может иметь эти две структуры; третий изомер может быть очень мало устойчивым и трудно выделяемым. Поскольку косвенное свидетельство дает только указание на то, что в действительности имеет место, ученый старается поставить эксперимент так, чтобы получить прямое свидетельство или доказательство. Вернер смог с определенностью показать, что плоская структура и структура тригональной призмы не могут быть приняты. Доказательство опиралось на то, что комплексы типа $[M(AA)_3]$ оптически активны, что будет рассмотрено в гл. III.

## 3. Номенклатура

Создать рациональную номенклатуру координационных соединений до появления координационной теории Вернера было невозможно. Как только стало ясно, что координационные соединения могут быть либо солями, либо соединениями неионного характера, появилась возможность разработать систематическую схему их наименования. Соли называли, как обычно, двумя словами, а неионные соединения — одним. Например, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ называли гексаамминкобальти хлорид, а $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиамминплатина. По этой номенклатуре суффиксы **а**, **о**, **и**, **е** применяли для обозначения 1+-, 2+-, 3+- и 4+-степеней окисления металла. Этот способ наименований в настоящее время заменен системой Стока с использованием для обозначения степени окисления римских цифр в круглых скобках. Так, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ называют гексаамминкобальт(III) хлорид, а $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — дихлородиамминплатина(II). Ниже приведена система номенклатуры, рекомендованная Комитетом по номенклатуре неорганических соединений, организованным Международным союзом по теоретической и прикладной химии; в тексте использована только эта номенклатура.

*Порядок перечисления ионов*

Сначала называют катион, а затем анион. Это обычный способ названия солей:

$NaCl$ — натрия хлорид*,
$[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ — гексаамминхром(III) нитрат,
$K_2[PtCl_6]$ — калия гексахлороплатинат(IV).

*Неионные соединения*

Неионные или молекулярные соединения называют одним словом:

$[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ — тринитротриамминкобальт(III),
$[Cu(CH_3COCHCOCH_3)_2]$ — *бис*-(ацетилацетонато)медь(II), где $CH_3COCH_2COCH_3$ — ацетилацетон.

*Название лигандов*

Нейтральные лиганды называют так же, как и соответствующую молекулу; к лигандам-анионам добавляют на конце суффикс **о**, а к лигандам-катионам (редкий случай) — суффикс **иум**:

$NH_2CH_2CH_2NH_2$ — этилендиамин,
$(C_6H_5)_3P$ — трифенилфосфин,
$Cl^-$ — хлоро,
$CH_3COO^-$ — ацетато,
$NH_2NH_3^+$ — гидразиниум.

Имеется два исключения из этого правила — вода и аммиак:

$H_2O$ — акво,
$NH_3$ — аммин (следует указать, что это название пишется с двумя «м»; это относится только к аммиаку, другие амины пишутся с одним «м»).

---

* Здесь сохранена номенклатура соединений, использованная в оригинале; в русской терминологии принята обратная последовательность слов ($NaCl$ — хлорид натрия).— *Прим. ред.*

*Порядок лигандов*

Лиганды в комплексе называют в следующем порядке: 1) отрицательные, 2) нейтральные и 3) положительные, не разделяя их дефисами. Внутри каждой из этих категорий лиганды перечисляются в порядке увеличения их сложности:

$[Pt(NH_3)_4(NO_2)Cl]SO_4$ — хлоронитротетраамминплатина(IV) сульфат,

$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$ — аммония тетратиоцианатодиамминхромат(III).

*Числовые приставки*

Приставки ди-, три-, тетра- и так далее применяют перед названием простых лигандов: бромо, нитро, оксалато. Приставки бис-, трис-, тетракис- и так далее применяют перед сложными наименованиями лигандов (главным образом в названиях тех комплексов, в которых лиганды уже содержат приставки моно-, ди-, три- и т. д.), как, например, этилендиамин или триалкилфосфин:

$K_3[Al(C_2O_4)_3]$ — калия триоксалатоалюминат(III),

$[Co(en)_2Cl_2]_2SO_4$ — дихлоро-*бис*-(этилендиамин)кобальт(III) сульфат, где en = $NH_2CH_2CH_2NH_2$—этилендиамин.

*Окончание названий*

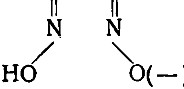
Названия анионных комплексов оканчиваются на «ат». В катионных или нейтральных комплексах металл называют без какого-либо специфического окончания:

$Ca_2[Fe(CN)_6]$ — кальция гексацианоферрат(II),

$[Fe(H_2O)_6]SO_4$ — гексааквожелезо(II) сульфат,

$[Ni(DMG)_2]$ — *бис*-(диметилглиоксимато)никель(II),

где DMG = $CH_3C$——$CCH_3$ —диметилглиоксимат-ион.




*Степени окисления*

Степень окисления центрального атома обозначают римскими цифрами в круглых скобках в конце названия комплекса без свободного пространства между ними. Для

отрицательных степеней окисления знак минус стоит перед римской цифрой, а цифра 0 означает нулевую степень окисления:

$Na[Co(CO)_4]$ — натрия тетракарбонилкобальтат(—1),
$K_4[Ni(CN)_4]$ — калия тетрацианоникелат(0).

*Мостиковые группы*

Лигандам, связывающим два центральных атома, предшествует в названии греческая буква μ, которая повторяется перед каждым различным видом мостиковой группы:

$[(H_2O)_4Fe(\mu\text{-}OH)_2Fe(H_2O)_4](SO_4)_2$ — октаакво-μ-дигидроксодижелезо(III) сульфат,

$[(NH_3)_4Co(\mu\text{-}NH_2)(\mu\text{-}NO_2)Co(NH_3)_4](NO_3)_4$ — октааммин-μ-амидо-μ-нитродикобальт(III) нитрат.

*Место присоединения*

Если необходимо указать место присоединения лиганда, после названия группы ставят курсивом обозначение присоединяемого элемента, которое отделяют дефисом:

$(NH_4)_3[Cr(NCS)_6]$ — аммония гексатиоцианато-*N*-хромат(III),
$(NH_4)_2[Pt(SCN)_6]$ — аммония гексатиоцианато-*S*-платинат(IV).

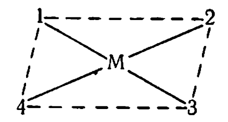
Для тиоцианат- и нитрат-ионов используют также следующие названия:

$—SCN^-$ — тиоцианато, $—NO_2^-$ — нитро,
$—NCS^-$ — изотиоцианато, $—ONO^-$ — нитрито.

*Пространственные изомеры*

Пространственная и оптическая изомерия будут рассмотрены в разд. 3 и 4 гл. III. Названия изомерных веществ включены здесь для полноты описания. Пространственные изомеры вообще называют, используя слова *цис*- для обозначения смежных положений лигандов и *транс*- для обозначения противоположных. Иногда для обозначения

положений каждого лиганда нужно использовать систему чисел. Для плоских квадратных комплексов группы 1—3 и 2—4 находятся в *транс*-положениях. Отметим, что




*транс*-Хлоронитродиамминплатина(II)

1-Хлоро-3-нитробромоамминплатина(II)-ион

в названии второго комплекса необходимы только две цифры, обозначающие *транс*-положение. Это обусловлено тем, что в плоских квадратных комплексах два других лиганда должны быть тоже в *транс*-положении относительно друг друга. Так как положения 2 и 4 эквивалентны, эти номера могут быть опущены. Для наглядного представления этих комплексов полезны простые модели.

Для октаэдрических комплексов *транс*-положения имеют номера 1—6, 2—4 и 3—5. Рациональное название последнего соединения — *транс*-хлоронитро-*транс*-бромоиодоамминпиридинплатина(IV).

*цис*-Дибромотетраамминродий(III)-ион

1-Хлоро-2-бромо-4-иодо-6-нитроамминпиридинплатина(IV)
py = $C_5H_5N$ - пиридин

### *Оптические изомеры*

Номенклатура оптически активных органических соединений следующая. Право (*dextro*)- и лево (*levo*)-вращающие соединения соответственно обозначаются знаками (+) и (—) или буквами *d* и *l*:

(+), или $d$-$K_3[Ir(C_2O_4)_3]$, калия(+), или $d$-триоксалатоиридат(III).

### *Сокращения*

Названия сложных молекул в координационных соединениях обычно сокращают. К сожалению, в использовании сокращений названий всех лигандов еще не пришли к единому мнению. Некоторые обычные сокращения, а также сокращения, используемые в данной книге, приведены в табл. 6.

### *Смешанная терминология*

Здесь удобно привести определение, или скорее описание, некоторых пока еще не введенных терминов. Молекула этилендиамина (en) занимает два координационных места и поэтому ведет себя как две связанные между собой молекулы аммиака.

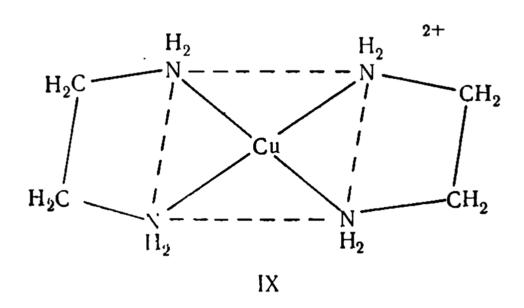
Другие молекулы способны присоединяться к центральному атому даже больше, чем двумя своими атомами; например, EDTA может присоединяться тремя и шестью атомами соответственно (табл. 6). Такие группы называются *полидентатными* или *хелатообразующими* лигандами. Точное применение прилагательного «хелатообразующий» лучше показать на конкретном примере. Соль $[Cu(en)_2]SO_4$ (IX) называется *хелатным соединением*, комплексный катион — *хелатным ионом*, а этилендиамин — *хелатообразующим лигандом*. Последний называют также *бидентатной* группой или лигандом. В случае большего числа мест присоединения используют следующие термины: три — *тридентатный*, четыре — *тетрадентатный*, пять — *пентадентатный*, шесть — *гексадентатный* лиганды.

*Таблица 6*

**Обозначения, применяемые для некоторых лигандов**

| Обозначение | Лиганд | Формула |
|---|---|---|
| en | Этилендиамин | $\ddot{N}H_2CH_2CH_2\ddot{N}H_2$ |
| py | Пиридин | N: |
| pn | Пропилендиамин | $\ddot{N}H_2CH_2CH(CH_3)\ddot{N}H_2$ |
| dien | Диэтилентриамин | $\ddot{N}H_2CH_2CH_2\ddot{N}HCH_2CH_2\ddot{N}H_2$ |
| trien | Триэтилентетраамин | $\ddot{N}H_2CH_2CH_2\ddot{N}HCH_2CH_2\ddot{N}HCH_2CH_2\ddot{N}H_2$ |
| bipy | 2,2-Дипиридил | N N |
| phen | 1,10-Фенантролин | N N |
| EDTA | Этилендиаминтетраацетато | $^-{:}OOCCH_2$ $CH_2COO{:}^-$ <br> $\ddot{N}CH_2CH_2\ddot{N}$ <br> $^-{:}OOCCH_2$ $CH_2COO{:}^-$ |
| DMG | Диметилглиоксимато | $CH_3C$—$CCH_3$ <br> ‖ ‖ <br> N N <br> HO $O^-$ |
| gly | Глицинато | $:NH_2CH_2COO^-$ |
| acac | Ацетилацетонато | $CH_3CCH{=}CCH_3$ <br> ‖ \| <br> O O(−) |

Когда атом лиганда присоединен к двум ионам металла, то лиганд называют *мостиковой группой* (см. мостиковые




IX

группы). Получившийся комплекс часто называют «полиядерным комплексом», но лучше использовать термин *мостиковый комплекс*, так как приставка «поли» обычно означает соединение с высоким молекулярным весом, в то время как рассматриваемые вещества чаще всего лишь димеры или тримеры.

### Упражнения

1. Молекула соединения $CoCl_3 \cdot 2en$ (en = $= NH_2CH_2CH_2NH_2$) содержит только один ион хлора, который мгновенно осаждается из раствора при добавлении ионов серебра. а) Покажите структуру этого соединения на основании цепной теории связи Бломстранда — Иергенсена. б) Покажите его структуру на основании координационной теории Вернера. в) Как каждая из этих теорий объясняет наличие в молекуле этого соединения только одного иона хлора, связанного ионной связью? г) Объясните, почему цепная теория не может описать стереохимию этого соединения.

2. Комбинацией Co(III), $NH_3$, $NO_2^-$ и $K^+$ можно получить семь координационных соединений, одно из которых $[Co(NH_3)_6](NO_2)_3$. а) Укажите формулы для других шести соединений. б) Назовите каждое соединение. в) Укажите комплексы, которые будут образовывать пространственные изомеры (разд. 3, гл. III).

3. а) Назовите каждое из следующих соединений:

$[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$

$K_4[(C_2O_4)_2Co(\mu\text{-}OH)_2Co(C_2O_4)_2]$ (H–O мостики между атомами Co)

Pt: $H_3CNH_2$, Cl, Br, $NH_3$ (плоский квадрат)

$[Co(NH_3)_4(NCS)Cl]NO_3$

$[Pt(en)Cl_4]$

$NH_4[Cr(NH_3)_2(NCS)_4]$

$Na_2[Ni(EDTA)]$

$K_4[Ni(CN)_4]$

Pt: $H_2C$–$NH_2$, $H_2C$–$NH_2$ (этилендиамин), $NO_2$, $NO_2$, Cl, Cl (октаэдр)

б) Напишите формулы для каждого из следующих соединений:
дибромотетраамминрутений(III) нитрат
хлороакво-*бис*-(этилендиамин)родий(III) хлорид
кальция диоксалатодиамминкобальтат(III)
натрия тетрагидроксоалюминат(III)
цезия фторотрихлороиодат(III)
октааммин-$\mu$-амидо-$\mu$-гидроксодикобальт(III) сульфат
*транс*-диглицинатопалладий(II)
натрия дитиосульфато-*S*-аргентат(I)

4. Твердый $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ может быть либо $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, либо $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$, либо $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$. При помощи ионообменной колонки можно определить, какая из этих трех формул правильна.

Раствор, содержащий 0,319 *г* $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, пропустили через катионообменную смолу в Н-форме; выделившуюся кислоту оттитровали раствором NaOH с известным титром; на нейтрализацию потребовалось 28,5 *см*$^3$ 0,125 *М* NaOH. Определите правильную формулу комплекса Cr(III).

## ЛИТЕРАТУРА

Бэйлар Дж., мл., Химия координационных соединений, ИЛ, 1960.

Гринберг А. А., Введение в химию комплексных соединений, М.—Л., Госхимиздат, 1951.

Nomenclature of inorganic chemistry, J. Am. Chem. Soc., **82**, 5523 (1960).

Главы, посвященные химии координационных соединений, включены почти во все учебники по неорганической химии.

# II

## КООРДИНАЦИОННАЯ СВЯЗЬ

Координационная теория Вернера с ее концепцией побочной валентности дает единое объяснение существования таких комплексов, как $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. На основании этой теории, являющейся и в настоящее время фундаментом химии координационных соединений, можно объяснять свойства и стереохимию подобных соединений. Так как теория Вернера была предложена почти за двадцать лет до появления ныне существующих представлений об электронном строении атома, то эта теория не могла описать в современном аспекте природу побочной валентности или, как теперь ее называют, *координационной связи*. Для описания природы связи в комплексах в настоящее время получили широкое распространение три теории: 1) метод валентных связей (МВС), 2) теория электростатического кристаллического поля (ТКП) и 3) теория молекулярных орбит (ТМО). Вначале следует упомянуть о вкладе, внесенном Льюисом и Сиджвиком, в теорию химической связи.

### 1. Двухэлектронная связь

В 1916 г. Льюис, профессор химии Калифорнийского университета в Беркли, постулировал, что связь между двумя атомами А и В осуществляется в результате совместного обладания парой электронов. Обычно каждый атом отдает в общее пользование один электрон. Эта двухэлектронная связь называется *ковалентной связью*. Основываясь на этих представлениях, он наглядно изобразил молекулы $CH_4$ и $NH_3$ следующим образом:

$$\begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:C:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array} \quad \text{и} \quad \begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ :N:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array}$$

Этот способ изображения теперь называют *льюисовской диаграммой* молекулы.

Рассмотрение льюисовских диаграмм показывает, что молекулы $CH_4$ и $NH_3$ похожи в том отношении, что в них с каждым атомом водорода сочетаются два электрона (разделенная пара), в то время как с атомами C и N — восемь электронов. Важным и существенным отличием между ними является то обстоятельство, что одна электронная пара у атома азота не разделена с атомом водорода. Это позволяет молекуле аммиака реагировать, отдавая в общее пользование с каким-либо другим атомом свою свободную электронную пару. Возникающая связь осуществляется также электронной парой, т. е. является ковалентной связью, но так как оба электрона поставляются атомом азота, такую связь называют иногда *координационной ковалентной связью.*

Реакция аммиака с кислотами с образованием аммонийных солей (1) приводит к возникновению координацион-

$$H^+ + \begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ :N:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array} \longrightarrow \left[ \begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ H:N:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array} \right]^+ \qquad (1)$$

ной ковалентной связи. Тем не менее четыре N — H связи в $NH_4^+$ эквивалентны. Это указывает на то, что различие между координационной и нормальной ковалентной связью незначительно. Молекула аммиака также может отдавать свою свободную электронную пару в совместное пользование не только иону водорода, но и другим ионам или молекулам. Если ион металла занимает место иона водорода, то образуется комплексный аммин металла [уравнения (2) — (4)]. Поскольку эти реакции в основном протекают в водном растворе, правильнее утверждать, что ионы металла

$$Ag^+ + \begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ :N:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array} \longrightarrow \left[ \begin{array}{c} H \\ \cdot\cdot \\ Ag:N:H \\ \cdot\cdot \\ H \end{array} \right]^+ \xrightarrow{NH_3} \left[ \begin{array}{c} H \qquad\quad H \\ \cdot\cdot \qquad\quad \cdot\cdot \\ H:N:Ag:N:H \\ \cdot\cdot \qquad\quad \cdot\cdot \\ H \qquad\quad H \end{array} \right]^+ \qquad (2)$$

первоначально присутствуют в растворе в виде акво-комплексов, и координированные молекулы воды замещаются

$$Cu^{2+} + 4{:}NH_3 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} NH_3 \\ \cdot\cdot \\ H_3N : Cu : NH_3 \\ \cdot\cdot \\ NH_3 \end{array}\right]^{2+}, \quad (3)$$

$$Ni^{2+} + 6{:}NH_3 \longrightarrow \left[\begin{array}{c} NH_3 \\ H_3N \quad\quad NH_3 \\ :Ni: \\ H_3N \quad\quad NH_3 \\ NH_3 \end{array}\right]^{2+} \quad (4)$$

молекулами аммиака [уравнения (5) — (8)].

$$[H{:}OH_2]^+ + {:}NH_3 \rightleftarrows [H{:}NH_3]^+ + H_2O, \quad (5)$$

$$[Ag({:}OH_2)_2]^+ + 2{:}NH_3 \rightleftarrows [Ag({:}NH_3)_2]^+ + 2H_2O, \quad (6)$$

$$[Cu({:}OH_2)_4]^{2+} + 4{:}NH_3 \rightleftarrows [Cu({:}NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O, \quad (7)$$

$$[Ni({:}OH_2)_6]^{2+} + 6{:}NH_3 \rightleftarrows [Ni({:}NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O. \quad (8)$$

Подобные реакции являются по Льюису *кислотно-основными реакциями*. В соответствии с этой теорией *кислотами* называют *вещества, молекулы которых способны присоединять электронные пары*, а *основаниями* — *вещества, способные их давать*. Иногда для кислот и оснований используют термины *акцептор* и *донор*. В результате кислотно-основной реакции происходит образование координационных связей и координационного соединения (9). Теория Льюиса — более общая по сравнению с кислотно-

$$A + {:}B \rightarrow A{:}B \quad (9)$$

Кислота (акцептор) Основание (донор) Координационное соединение

основной теорией Аррениуса, в которой кислотой называется вещество, диссоциирующее в растворе с образованием ионов водорода, а основанием — вещество, дающее при диссоциации ионы гидроксила. Кислоты и основания Аррениуса по Льюису также кислоты и основания, как

показывает реакция нейтрализации (13)

$$H^+ + :OH^- \longrightarrow H:OH. \qquad (10)$$

В соответствии с кислотно-основной теорией Льюиса к кислотам относятся ионы металлов, а также такие соединения, как $BF_3$, $AlCl_3$, $SO_3$ и $SiF_4$, которые могут принимать электронные пары. Соединения типа $F_3BNH_3$ и $C_5H_5NSO_3$ обычно называют *продуктами присоединения*; они также являются примерами координационных соединений.

$$\begin{matrix} & F & & & & H & \\ F: & \ddot{B} & + & : & \ddot{N} & : & H \\ & \ddot{} & & & \ddot{} & & \\ & F & & & & H & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & F & H & \\ F: & \ddot{B}: & \ddot{N}: & H \\ & F & H & \end{matrix}, \qquad (11)$$

$$AlCl_3 + :Cl^- \longrightarrow [AlCl_4]^-, \qquad (12)$$

$$SO_3 + C_5H_5N: \longrightarrow C_5H_5N:SO_3, \qquad (13)$$

$$SiF_4 + 2:F^- \longrightarrow [SiF_6]^{2-} \qquad (14)$$

Лиганды отдают свои электронные пары в общее пользование с металлами и, таким образом, по Льюису сами являются основаниями. Примерами могут служить молекулы $H_2O:$, $:NH_3$, $(C_2H_5)_3P:$, $:CO$ и $:NH_2CH_2CH_2\ddot{N}H_2$, а также такие ионы, как

$$:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{Cl}}:^- \quad :CN^- \quad :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}H^- \quad :NO_2^- \quad :O{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}O:^{2-}$$

и

$$\begin{matrix} :OOCCH_2 & & & & CH_2COO: \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & \ddot{N}CH_2CH_2\ddot{N} & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ :OOCCH_2 & & & & CH_2COO: \end{matrix}^{4-}$$

Теперь становится ясным, почему en и EDTA (табл. 6) способны реагировать соответственно как бидентатный и гексадентатный лиганды. Подобно этому атом, содержащий более одной неразделенной электронной пары, может

служить мостиковым атомом (I).

$(C_2H_5)_3P$ Cl Cl Pt Pt Cl Cl $P(C_2H_5)_3$

I

## 2. Эффективный атомный номер

Инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe и Rn) являются в высшей степени нереакционноспособными; только совсем недавно были получены некоторые соединения этих элементов. Давно уже было замечено, что соединения, в которых каждый атом путем разделения электронной пары с другими атомами окружает себя числом электронов, равным числу электронов в атомах инертных газов, являются очень устойчивыми. Профессор Оксфордского университета Сиджвик перенес это представление на комплексы металлов. Он утверждал, что центральный атом металла будет окружать себя таким числом лигандов, что общее число электронов в атоме металла будет таким же, как в атоме инертного газа. Число электронов в атоме металла-комплексообразователя называют его *эффективным атомным номером*, которому было дано обозначение ЭАН. Например, ЭАН для Co(III) в $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ легко вычислить следующим образом:

Co атомный номер 27, имеет 27 электронов
Co(III) $27-3=24$ электрона
6(:$NH_3$) $2\times6=12$ электронов*
ЭАН для Co(III) в $[Co(NH_3)_6]^{3+}=24+12=36$ электронов

Определенный подобным же образом ЭАН для других комплексов металлов во многих случаях равен атомному номеру инертного газа. Однако из этого правила имеется много исключений; например, для $[Ag(NH_3)_2]^+$ и $[Ni(en)_3]^{2+}$ ЭАН соответственно равен 50 и 38. Если бы ЭАН центрального атома металла в действительности всегда был

* Считают, что каждый лиганд отдает два электрона в совместное владение с центральным атомом металла.

точно равен атомному номеру инертного газа, то можно было бы во всех комплексах оценивать координационное число ионов металла.

Класс соединений, наиболее часто подчиняющихся правилу ЭАН, включает карбонилы металлов и их производные. При помощи этого правила можно точно определить число групп CO в молекуле простейших карбонилов, а также предсказать, могут ли эти соединения существовать в виде мономеров. Например, ЭАН для металлов в соединениях $Ni(CO)_4$, $Fe(CO)_5$, $Fe(CO)_4Cl_2$, $Mn(CO)_5Br$, $CoNO(CO)_3$ и $Fe(NO)_2(CO)_2$ равен 36. Чтобы оценить ЭАН в этих системах, удобно принять, что CO, $Cl^-$ и $Br^-$ дают на образование связи два электрона, а NO — три электрона. Формула карбонила марганца $(CO)_5Mn — Mn(CO)_5$ является самой простой из возможных формул, если предположить, что каждый атом должен иметь ЭАН, равный 36:

| | |
|---|---|
| Электроны каждого атома Mn | =25 |
| Электроны от 5 групп (:CO) | =10 |
| Электрон связи Mn—Mn | = 1 |
| | 36 |

Атом марганца при образовании связи с другим атомом марганца может получать один электрон. При этом каждый атом металла дает по одному электрону на связь, и, таким образом, каждый атом владеет совместно с другим атомом двумя электронами.

### 3. Электронная структура атома

Прежде чем продолжать обсуждение вопросов теории связи, необходимо кратко рассмотреть электронную структуру атома. Следует иметь в виду, что электроны в атоме последовательно занимают энергетические уровни. На первом уровне могут находиться максимально 2 электрона, на втором — 8, на третьем — 18 и на четвертом — 32 электрона. Главные уровни энергии от 1 до 7 делятся на подуровни *s*, *p*, *d* и *f*; электроны последовательно занимают незаполненные подуровни с наинизшей энергией. Во всех последующих рассуждениях принято допущение, что электроны находятся на уровне с наинизшей энергией.

На схеме энергетических уровней (рис. 1) видно, что в каждом главном уровне подуровень *s* характеризуется энергией, более низкой, чем подуровень *p*, подуровень *p* — более низкой, чем подуровень *d*, и, наконец, подуровень *d*—

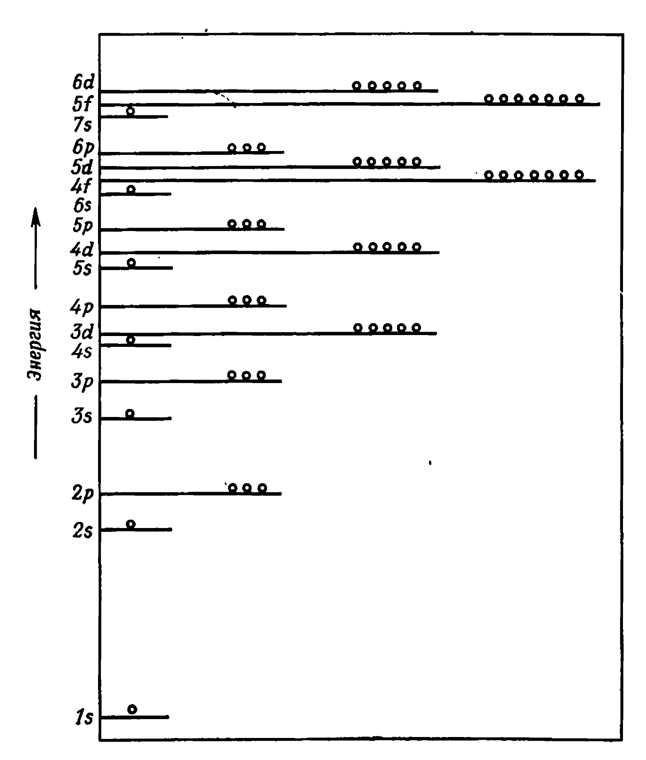



Рис. 1. Схема энергетических уровней орбит легкого атома. На схеме точно указаны относительные значения величин энергии уровней, а абсолютные значения искажены.

более низкой, чем подуровень *f*. Схема указывает также, что подуровню 3*d* свойственна более высокая энергия, чем 4*s*, а 4*f* — более высокая, чем 6*s*; таким образом, подуровни одного главного уровня могут характеризоваться более высоким значением энергии по сравнению с энергией низшего подуровня следующего главного уровня.

Несмотря на то что величины энергии подуровней главного уровня всегда располагаются в таком порядке: $s < p < d < f$, их относительные энергии в различных главных уровнях находятся под влиянием окружения

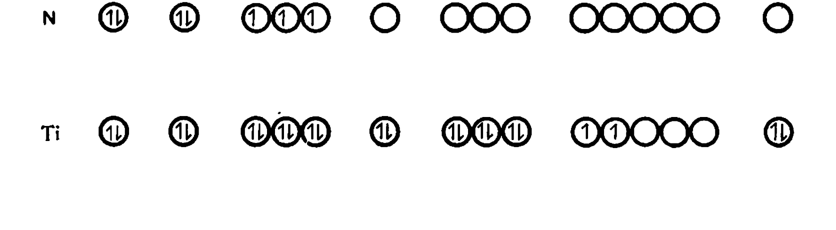



Рис. 2. Электронные структуры атомов N, Ti и Mn.

рассматриваемого атома и сильно зависят от его атомного номера. Так, в атоме калия подуровень $3d$ характеризуется более высокой энергией, чем $4s$; в атоме скандия энергии подуровней $3d$ и $4s$ сравнимы по величине, а в атоме цинка $4s$-подуровень характеризуется более высоким значением энергии, чем $3d$. Для приближенного нахождения электронных конфигураций атомов можно воспользоваться схемой, приведенной на рис. 1.

На рис. 1 маленькими кружками изображены *орбиты*. Число орбит для каждого подуровня соответственно равно: для $s = 1$, для $p = 3$, для $d = 5$, для $f = 7$. На каждой орбите может быть максимум два электрона, и, таким образом, наибольшее число электронов каждого подуровня равно для $s$ — 2, для $p$ — 6, для $d$ — 10 и для $f$ — 14. Электроны заполняют каждый подуровень в соответствии с правилом Хунда, по которому на орбитах одного и того же подуровня должно быть наибольшее число неспаренных электронов. Это означает, что электроны последовательно добавляются на пустые орбиты, поскольку они отталкиваются друг от друга и предпочитают находиться на разных орбитах (как можно дальше один от другого). Электронные структуры N, Ti и Mn можно изобразить так, как показано на рис. 2. Электроны $p$-подуровня атома азота и $d$-подуровня атомов Ti и Mn неспарены. Нет необхо-

димости выписывать все подуровни, как это сделано на рисунке. Обычно указывают только электроны, имеющиеся в атоме вне оболочки предшествующего инертного газа (*валентные электроны*), поскольку именно они участвуют в образовании химической связи. Наконец, следует заметить, что в дальнейшем удобнее перечислять 3*d*-подуровни перед 4*s*, а 4*d*- и 4*f*-подуровни перед 5*s* и т. д.

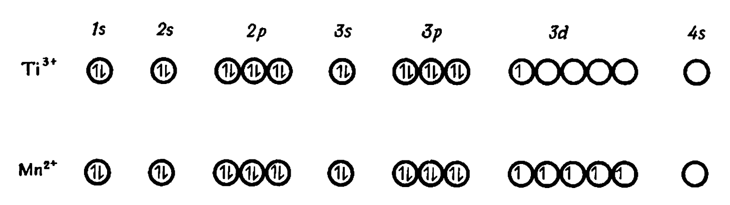
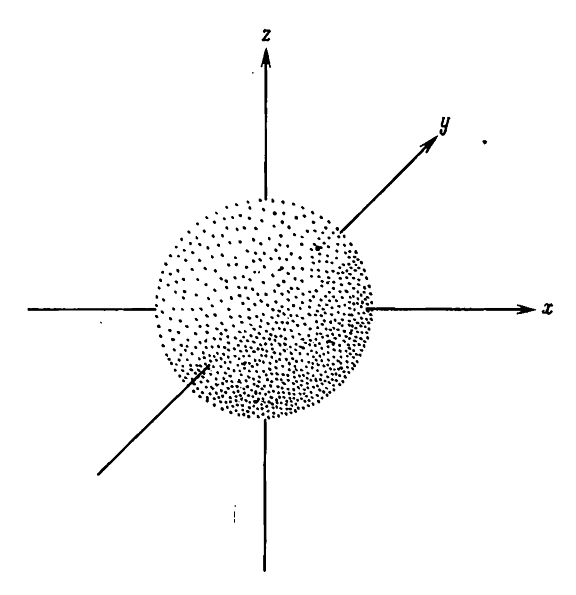



Рис. 3. Электронные структуры ионов $Ti^{3+}$ и $Mn^{2+}$.

Рассмотрев электронные структуры атомов, необходимо остановиться теперь на электронных структурах ионов. Вообще при образовании положительных ионов электроны удаляются с орбит атома, соответствующих наиболее высокой энергии. В случае переходных металлов наибольшую энергию имеют внешние *s*-электроны, и, следовательно, атом теряет их первыми. Поэтому электронные структуры $Ti^{3+}$ и $Mn^{2+}$ можно представить так: (рис. 3).

Далее необходимо знать форму электронных орбит. Под термином «форма орбиты» понимают геометрическую модель пространственной области наиболее вероятного нахождения электрона на этой орбите. Ограничимся *s*-, *p*- и *d*-орбитами, так как они чаще всего участвуют в образовании связи; при помощи *f*-орбит осуществляется электронная связь только у переходных элементов (редкоземельных элементов и актинидов). *s*-Орбита имеет сферическую симметрию (рис. 4); *p*-орбита — форму гантели, ориентированную вдоль одной из трех координатных осей. $p_x$-Орбита ориентирована вдоль оси $x$, $p_y$ — вдоль оси $y$ и $p_z$ — вдоль оси $z$ (рис. 5).

Четыре из пяти *d*-орбит имеют форму клеверного листа, и одна — форму гантели с кольцом вокруг центра. Три клевероподобные орбиты $d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$ ориентированы




Р и с. 4. Пространственная конфигурация *s*-орбиты.

Р и с. 5. Пространственные конфигурации *p*-орбит.

соответственно в плоскостях $xy$, $xz$ и $yz$ так, что они располагаются между двумя осями; четвертая же $d_{x^2-y^2}$ ориентирована в плоскости $xy$ вдоль осей $x$ и $y$ (рис. 6).

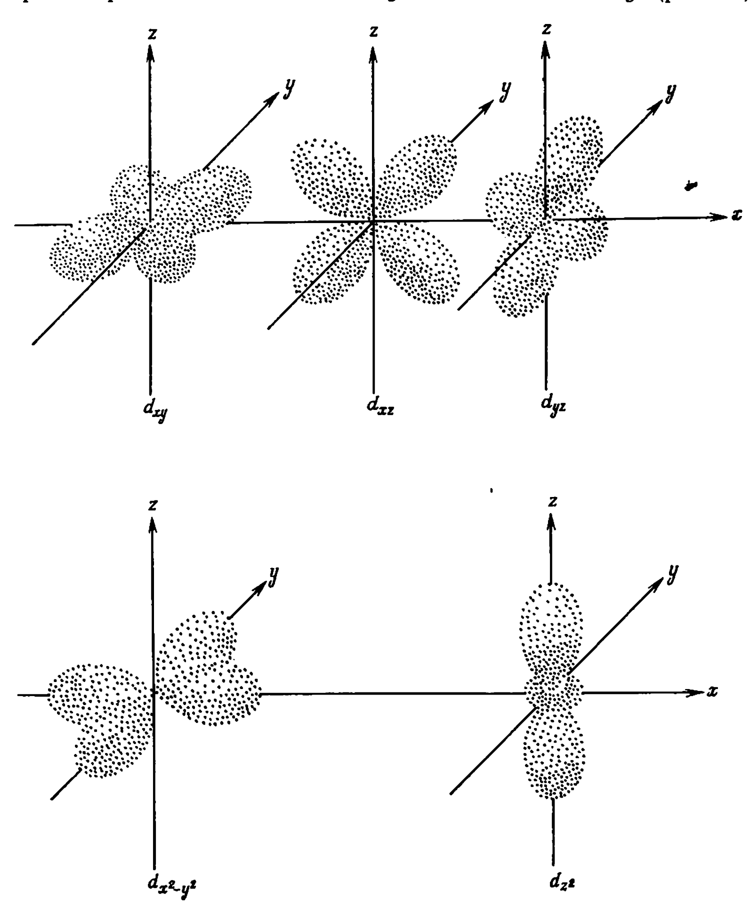



Рис. 6. Пространственные конфигурации $d$-орбит.

Единственная орбита, имеющая форму гантели, ориентирована вдоль оси $z$. Чтобы понять теорию связи в комплексах металлов, очень существенно сохранить в памяти форму этих орбит в трехмерном пространстве.

## 4. Метод валентных связей

Метод валентных связей (МВС) был развит профессором Лайнусом Полингом в Институте технологии в Калифорнии и доступно изложен в его книге «Природа химической связи». За исключением Мари Кюри, Полинг — единственный человек, дважды удостоенный Нобелевской премии; он получил Нобелевскую премию по химии в 1954 г. и Нобелевскую премию мира в 1962 г. Идеи Полинга оказали большое влияние на все области химии; его теория валентных связей способствовала объединению взглядов химиков и получила широкое распространение. С ее помощью можно хорошо объяснить структуру и магнитные свойства комплексов металлов. Эта теория может объяснить и другие свойства координационных соединений, например их спектры поглощения, но оказалось, что при помощи других теорий это можно сделать значительно проще. Поэтому в последние годы ученые, занимающиеся вопросами химии координационных соединений, отдают предпочтение теории кристаллического поля, поля лигандов и теории молекулярных орбит. Поскольку объем книги ограничен, то и рассмотрены будут только последние теории.

Однако полезно показать, как метод валентных связей описывает образование комплексов $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, и сравнить с представлениями теории кристаллического поля и теории молекулярных орбит, которые будут рассмотрены в дальнейшем. Во-первых, необходимо указать, что $[CoF_6]^{3-}$ содержит четыре неспаренных электрона, в то время как у $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ все электроны спарены. Каждый лиганд (по Льюису — основание) отдает электронную пару для образования координационной ковалентной связи. Наглядная иллюстрация электронных структур по методу валентных связей приведена на рис. 7. Связь в этом случае является ковалентной. Соответствующие комбинации атомных орбит металла, сливаясь, дают новый вид орбит, называемых *гибридными*; последние образуют наиболее прочные ковалентные связи между металлом и лигандами.

В системе с шестью координированными лигандами гибридные орбиты получаются путем слияния $s$-, $p_x$-, $p_y$-, $p_z$-,

$d_{x^2-y^2}$ - и $d_{z^2}$ -атомных орбит. Образующиеся шесть $sp^3d^2$-гибридных орбит направлены к вершинам октаэдра. Заметим, что для комплекса $[CoF_6]^{3-}$ *d*-орбиты имеют тот же главный энергетический уровень, что и *s*- и *p*-орбиты. Комплекс типа $nsnp^3nd^2$ называют *внешнеорбитальным комплексом*, поскольку в его образовании участвуют «внешние» *d*-орбиты. С другой стороны, в образовании $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

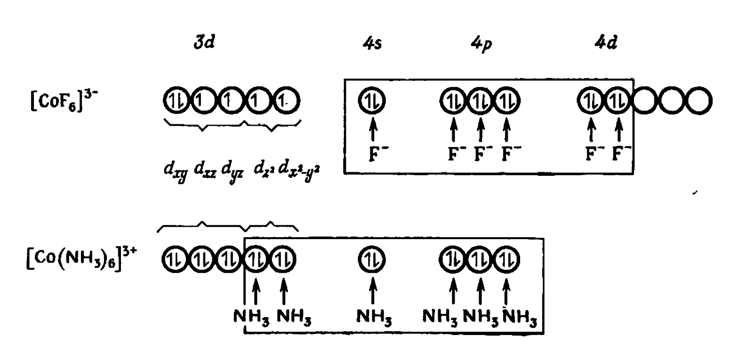



Рис. 7. Образование комплексов $[CoF_6]^{3-}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ с точки зрения метода валентных связей.

принимают участие *d*-орбиты более низкого главного энергетического уровня, чем *s*- и *p*-орбиты. Такие комплексы, как $(n-1)d^2nsnp^3$, называют *внутреннеорбитальными комплексами*, поскольку их образование осуществляется с участием «внутренних» *d*-орбит. См. номенклатуру в разд. 5, использованную для этих систем на основании теории кристаллического поля (16).

## 5. Теория электростатического кристаллического поля

Метод валентных связей и теория электростатического кристаллического поля существенно различаются. Первая исходит из предположения, что координационная связь ковалентна. Электростатическая теория полностью отвергает ковалентный характер связи и предполагает, что связь между ионом металла и лигандом целиком ионная. Вычисления энергии координационной связи можно сделать, используя классические уравнения потенциальной

энергии, учитывающие силы притяжения и отталкивания между заряженными частицами (15).

$$\text{Энергия связи} = \frac{q_1 q_2}{r}. \qquad (15)$$

В уравнении (15) $q_1$ и $q_2$ — заряды взаимодействующих ионов, $r$ — расстояние между центрами ионов. Аналогичное уравнение применяют и для описания взаимодействия незаряженной полярной молекулы с ионом. Это приближение дает результаты, достаточно хорошо совпадающие с экспериментально найденными значениями энергии связи для комплексов непереходных металлов. Для комплексов переходных металлов вычисленные значения оказываются часто слишком малыми. Это несоответствие в значительной степени исправляется, если рассматривать орбиты $d$-электронов и сделать допущение о влиянии лигандов на относительные энергии $d$-орбит.

Такое усовершенствование электростатической теории было впервые разработано и использовано физиками Бете и Ван Флеком в 1930 г. для объяснения цвета и магнитных свойств кристаллических солей. Их теория известна как *теория кристаллического поля* (ТКП). Несмотря на то что эта теория была предложена в то же время или даже немного раньше, чем метод валентных связей, потребовалось около двадцати лет, чтобы ТКП стала известна химикам и ими использована. Возможно, причиной было то, что ТКП была написана для физиков, а МВС давал химикам удовлетворительное наглядное представление о связи между атомами.

В 1951 г. несколько химиков-теоретиков независимо друг от друга применили ТКП для объяснения спектров комплексов переходных металлов. Так как этот метод оказался удачным, то немедленно последовала целая серия исследований. Скоро выяснилось, что ТКП пригодна для полуколичественного объяснения многих известных свойств координационных соединений.

Чтобы понять ТКП, необходимо мысленно ясно представлять пространственную ориентацию $d$-орбит (рис. 6). Взаимодействие $d$-орбит переходных металлов с лигандами, окружающими металл, порождает эффект кристаллического поля. Для иллюстрации ТКП можно рассмотреть

октаэдрический комплекс $[TiF_6]^{2-}$. В свободном ионе $Ti^{4+}$, изолированном в пространстве, электронная конфигурация следующая: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$; $d$-электронов у него нет. Пять пустых $3d$-орбит в этом ионе характеризуются одинаковой энергией. Это позволяет предположить, что электрон может

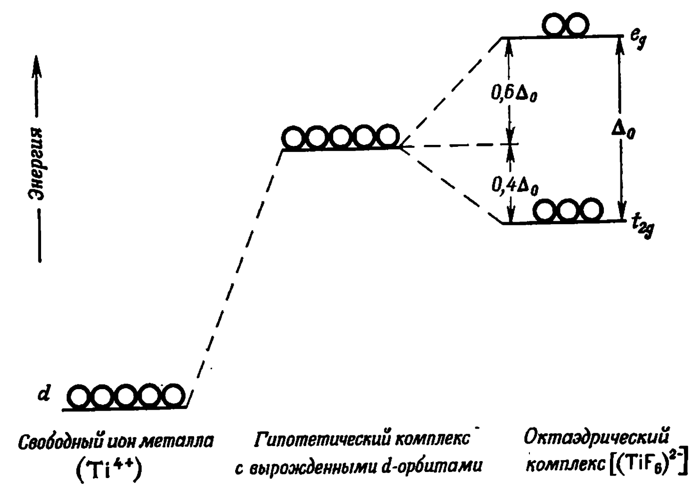


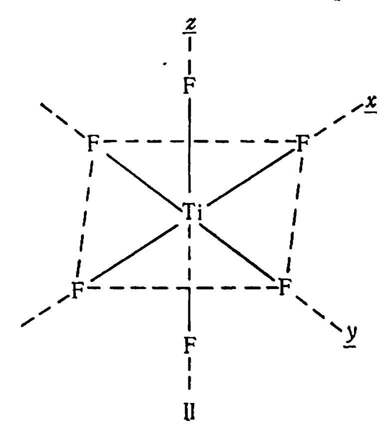

Рис. 8. Схематическая диаграмма уровней энергии $d$-орбит свободного иона металла, гипотетического комплекса, в котором нет расщепления кристаллическим полем, и октаэдрического комплекса.

находиться на одной из этих $d$-орбит с равной вероятностью. Орбиты, соответствующие одному и тому же значению энергии, называются *вырожденными орбитами*.

В $[TiF_6]^{2-}$ ион $Ti^{4+}$ окружен шестью ионами $F^-$. Наличие этих ионов $F^-$, отталкивающее действие их отрицательных зарядов затрудняют заполнение электронами $d$-орбит в ионе $Ti^{4+}$. Другими словами, ионы $F^-$ (или другие лиганды) при приближении к $d$-орбитам увеличивают соответствующую им энергию (рис. 8). Если бы шесть ионов $F^-$, окружающих ион $Ti^{4+}$ в $[TiF_6]^{2-}$, располагались бы на одинаковом расстоянии от пяти $d$-орбит $Ti^{4+}$, то всем этим $d$-орбитам соответствовало бы одно и то же значение энергии (они были бы вырожденными), но значительно большее, чем то, которое свойственно свободному

иону $Ti^{4+}$. Однако октаэдрический комплекс со всеми вырожденными *d*-орбитами является гипотетическим.

Комплекс $[TiF_6]^{2-}$ имеет октаэдрическую структуру; для удобства будем рассматривать этот комплекс, считая, что шесть ионов $F^-$ будут располагаться на осях *x*, *y*, *z* декартовой системы координат (II). При таком располо-




жении ионы ближе всего будут находиться от $d_{x^2-y^2}$- и $d_{z^2}$-орбит, которые называют $e_g$-орбитами (рис. 6). Действительно, $e_g$-орбиты направлены прямо на лиганды $F^-$, в то время как $d_{xy}$-, $d_{xz}$- и $d_{yz}$-орбиты, обозначаемые $t_{2g}$-орбитами, направлены между лигандами *. Поэтому электронам труднее занять место на $e_g$-орбите, чем на $t_{2g}$-орбите, откуда следует, что $e_g$-орбиты характеризуются более высоким значением энергии, чем $t_{2g}$. Такое разделение пяти вырожденных орбит свободного иона металла на группы *d*-орбит, характеризующихся разной энергией, является главной особенностью ТКП. Это явление назвали *расщеплением* кристаллическим полем. Как следует из сказанного, расщепление уровней энергии происходит оттого, что *d*-орбиты имеют неодинаковую ориентацию в пространстве, и соседние атомы, ионы или молекулы могут изменять энергию направленных к ним орбит.

---

* Обозначения $e_g$ и $t_{2g}$ используют в математической теории групп. *t* указывает на трехкратное вырождение, *e* — на двукратное.

Многие студенты считают, что ТКП и ее концепция расщепления кристаллическим полем трудна для наглядного представления. Выше была сделана попытка описать самые существенные положения на основании пространственных моделей $d$-орбит. Это правильный подход к ТКП.

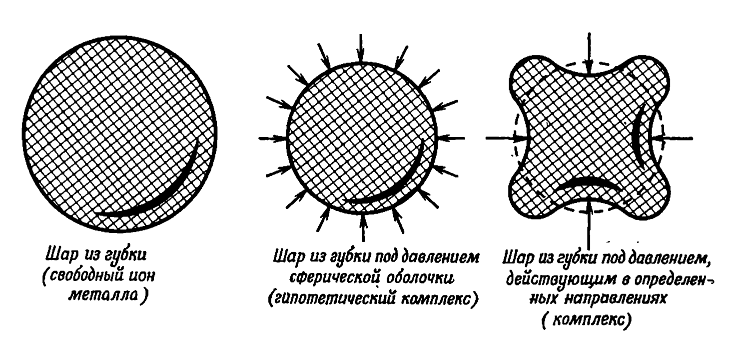



Рис. 9. Эффект кристаллического поля наглядно представлен как давление сферической оболочки на шар из губки и как давление на тот же шар, сконцентрированное в определенных местах. Сравните с рис. 8.

Однако полезно также показать простую физическую картину расщепления кристаллическим полем. Обратимся к рис. 9 и предположим, что ион металла с его электронным облаком может быть представлен в виде упругого шара из губки. Теперь посмотрим, что с ним станет, если снаружи на него будет действовать жесткая сферическая оболочка (соответствующая лигандам). Объем шара уменьшится, и система будет иметь более высокую энергию, что подтверждается тем фактом, что упругий шар самопроизвольно расширится и примет первоначальный объем после удаления стягивающей его оболочки. Это изменение энергии соответствует увеличению энергии, которое возникает в результате отталкивания между электронами в ионе металла и электронами лигандов в гипотетическом комплексе (рис. 8).

Если теперь жесткая оболочка сконцентрирует общую действующую силу в шести отдельных точках (например, в углах октаэдра), то шар вдавится внутрь в этих точках и будет выпячиваться между ними. В результате такого

сжатия системы губка в шести точках повышенного давления будет иметь более высокую энергию, а между этими точками — более низкую. Это соответствует расщеплению кристаллическим полем, причем выпяченные места соответствуют $t_{2g}$-орбитам, а вдавленные точки — $e_g$-орбитам.

Ранее было отмечено, что энергия, соответствующая $d$-орбитам иона металла, возрастает, если лиганды приближаются к иону. Это само по себе уже позволяет предположить, что комплекс должен быть менее устойчивым, чем свободный ион металла и свободные лиганды. Однако сам факт образования комплекса указывает на то, что комплекс является конфигурацией, имеющей меньшую энергию, чем порознь ион металла и лиганды. Увеличение энергии $d$-орбит иона металла вполне компенсируется за счет энергии образования связи между ионом металла и лигандом.

В октаэдрическом поле лигандов $t_{2g}$- и $e_g$-орбитам иона соответствуют различные энергии. Разность величин энергии обозначается через $\Delta_0$. Можно доказать при помощи геометрии октаэдрических систем, что энергия, соответствующая $t_{2g}$-орбитам, на $0{,}4\Delta_0$ меньше энергии пятикратно вырожденных $d$-орбит гипотетического комплекса, т. е. того комплекса, который получился бы, если бы не происходило расщепления кристаллическим полем (рис. 8). По этой же причине и $e_g$-орбитам соответствует энергия на $0{,}6\Delta_0$ выше, чем пятикратно вырожденной гипотетической орбите.

В октаэдрическом комплексе, в котором имеется один $d$-электрон (например, $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$), этот $d$-электрон находится на $d$-орбите с наинизшей энергией. При помощи простой электростатической теории нельзя установить, что $d$-орбитам в комплексе соответствуют различные значения энергии. Поэтому эта теория предполагает, что $d$-электрон должен иметь энергию гипотетической вырожденной $d$-орбиты. В действительности же $d$-электрон попадает на $t_{2g}$-орбиту с энергией на $0{,}4\ \Delta_0$ меньше энергии гипотетической вырожденной орбиты, и потому комплекс будет на $0{,}4\Delta_0$ более стабилен, чем следует на основании простой электростатической модели. Можно просто сказать, что $d$-электрон, а следовательно, и весь комплекс имеет меньшую энергию вследствие нахождения электрона на

($t_{2g}$) $d$-орбите, которая возможно более удалена от лиганда. Для комплекса величина $0{,}4\Delta_0$ называется *энергией стабилизации кристаллическим полем* (ЭСКП). В табл. 7 приведены энергии стабилизации кристаллическим полем для

*Таблица 7*

**Энергии стабилизации кристаллическим полем для ионов металлов в октаэдрических комплексах**

| Число $d$-электронов в ионах металла | $t_{2g}$ | $e_g$ | Стабилизация $\Delta_0$ | $t_{2g}$ | $e_g$ | Стабилизация $\Delta_0$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 | (↑)( )( ) | ( )( ) | 0,4 | | | |
| 2 | (↑)(↑)( ) | ( )( ) | 0,8 | | | |
| 3 | (↑)(↑)(↑) | ( )( ) | 1,2 | | | |
| 4 | (↑)(↑)(↑) | (↑)( ) | 0,6 | (↑↓)(↑)(↑) | ( )( ) | 1,6 |
| 5 | (↑)(↑)(↑) | (↑)(↑) | 0,0 | (↑↓)(↑↓)(↑) | ( )( ) | 2,0 |
| 6 | (↑↓)(↑)(↑) | (↑)(↑) | 0,4 | (↑↓)(↑↓)(↑↓) | ( )( ) | 2,4 |
| 7 | (↑↓)(↑↓)(↑) | (↑)(↑) | 0,8 | (↑↓)(↑↓)(↑↓) | (↑)( ) | 1,8 |
| 8 | (↑↓)(↑↓)(↑↓) | (↑)(↑) | 1,2 | | | |
| 9 | (↑↓)(↑↓)(↑↓) | (↑↓)(↑) | 0,6 | | | |
| 10 | (↑↓)(↑↓)(↑↓) | (↑↓)(↑↓) | 0,0 | | | |

ионов металов в октаэдрических комплексах. Отметим, что величины стабилизации кристаллическим полем легко вычислить путем прибавления величины $0{,}4\Delta_0$ каждому электрону, занимающему $t_{2g}$-орбиту, и величины $-0{,}6\Delta_0$ каждому электрону, занимающему $e_g$-орбиту. Таким образом, ЭСКП для системы с пятью $d$-электронами равна либо $3(0{,}4\Delta_0) + 2\,(-\,0{,}6\Delta_0) = 0{,}0\ \Delta_0$, либо $5\,(0{,}4\Delta_0) + 0\,(-\,0{,}6\Delta_0) = 2{,}0\Delta_0$, т. е. зависит от распределения пяти электронов по $t_{2g}$- и $e_g$-орбитам.

Простая электростатическая теория рассматривает ион металла как атомное ядро, окруженное сферическим элек-

тронным облаком. Теория кристаллического поля предполагает лучшую модель, так как она допускает, что $d$-электроны образуют несферическое электронное облако вследствие их стремления избежать те места, в которых находятся лиганды. (Они образуют несферические электронные облака путем избирательного заполнения орбит с низкими значениями энергии, направленных между лигандами). Поэтому теория кристаллического поля объясняет по вполне понятным соображениям, почему при посредстве простых электростатических вычислений получают более низкие значения устойчивости комплексов и соединений переходных металлов; простая теория пренебрегает несферичностью распределения электронов и возникающей вследствие этого энергией стабилизации кристаллическим полем.

Одним из ранних возражений против применения простой электростатической теории связи для комплексов металлов была невозможность объяснения с позиций этой теории образования плоских квадратных комплексов. Доказано, что если четыре отрицательных заряда удерживаются вокруг положительного центрального иона только одними электростатическими силами, то отрицательные заряды должны находиться в вершинах тетраэдра. Только при таком расположении отрицательные группы находятся на максимальном расстоянии друг то друга и испытывают наименьшее электростатическое отталкивание. Это отвечает действительности при условии, если центральный ион имеет сферическую симметрию. Однако такая симметрия не типична для ионов переходных металлов, так как электроны находятся на орбитах с низкой энергией, которые направлены между лигандами и не имеют сферической симметрии. В дальнейшем в разд. 1 гл. III будет показано, что ТКП позволяет объяснить существование плоских квадратных комплексов, а также предсказать неустойчивость некоторых октаэдрических комплексов.

Итак, был рассмотрен случай расщепления кристаллическим полем для октаэдрических комплексов, теперь следует остановиться на комплексах другого геометрического строения. Удобно начинать рассмотрение расщепления кристаллическим полем с октаэдрической структуры и проследить затем, как оно изменяется с изменением геометри-

ческой конфигурации (рис. 10). При переходе от правильного октаэдра к плоским квадратным структурам изменение сводится к удалению из октаэдра каких-либо двух лигандов, находящихся в *транс*-положении. Обычно, говоря о квадрате, имеется в виду плоскость $xy$ и подразумевается удаление из октаэдра *транс*-лигандов, расположенных по оси $z$.

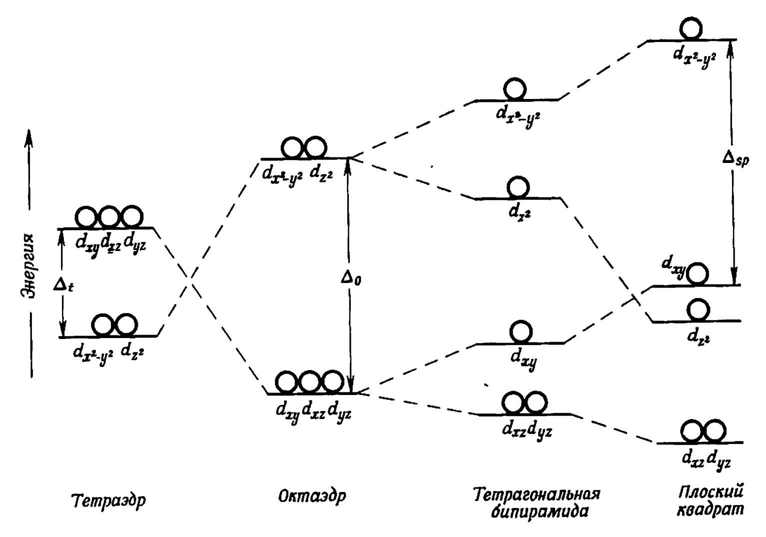



Рис. 10. Схема расщепления кристалическим полем $d$-орбит центрального иона в комплексах различных симметрий. Индексы при $\Delta$ относятся к симметрии.

Если лиганды на оси $z$ будут смещены так, что расстояние металл — лиганд станет немного больше, чем расстояния для четырех лигандов в плоскости $xy$, то в результате получится тетрагональная структура (рис. 10). Это позволит лигандам в плоскости $xy$ приблизиться к центральному иону. Соответственно $d$-орбиты в плоскости $xy$ будут испытывать большее отталкивание от лигандов, чем это имело место в октаэдрической структуре, что выразится в увеличении энергии $d_{x^2-y^2}$- и $d_{xy}$-орбит (рис. 10). В то же время $d$-орбиты, ориентированные по оси $z$ или в плоскостях $xz$ и $yz$, будут испытывать меньшее отталки-

вание от лигандов, которые теперь удалены по оси $z$ на некоторое расстояние. Это приведет к значительному уменьшению энергии $d_{z^2}$-орбиты и небольшому уменьшению

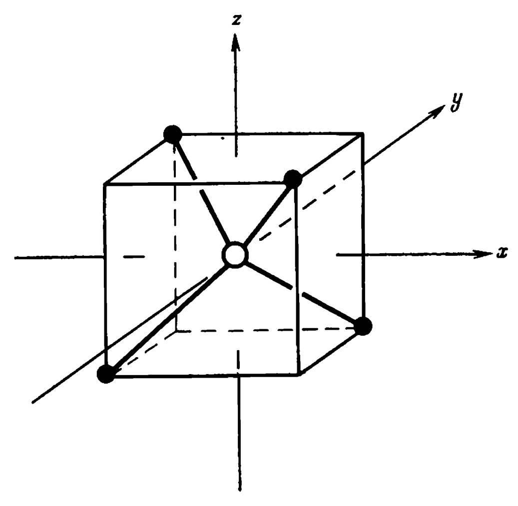



Рис. 11. Тетраэдрический комплекс. Центральный атом расположен в центре куба.

энергии $d_{xz}$- и $d_{yz}$-орбит по сравнению с октаэдрической конфигурацией.

Аналогичная картина расщепления будет наблюдаться и для квадратной пирамидальной структуры, в которой один лиганд находится на оси $z$, а четыре остальных лиганда и центральный ион располагаются в плоскости $xy$. Полное удаление двух лигандов по оси $z$, приводящее к образованию плоских квадратных конфигураций, сопровождается дальнейшим увеличением энергии $d_{x^2-y^2}$- и $d_{xy}$-орбит и уменьшением энергии $d_{z^2}$-, $d_{xz}$- и $d_{yz}$-орбит.

Расщепление кристаллическим полем $d$-орбит для тетраэдрической структуры наглядно изобразить труднее. Во-первых, следует мысленно представить себе тетраэдр, вписанный в куб (рис. 11), так что четыре вершины тетраэдра расположены в четырех вершинах куба. Если теперь провести оси $x$, $y$ и $z$ таким образом, что они пройдут через центр куба и через центры шести его граней, то можно

представить себе положение четырех лигандов относительно $d$-орбит центрального атома. $d$-Орбиты, простирающиеся вдоль декартовых осей ($d_{x^2-y^2}$ и $d_{z^2}$), больше удалены от четырех лигандов, чем орбиты, расположенные между осями ($d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$). Поэтому $e_g$-орбитам ($d_{x^2-y^2}$ и $d_{z^2}$) соответствует в тетраэдрических комплексах меньшая величина энергии; $t_{2g}$-орбиты ($d_{xy}$, $d_{xz}$, $d_{yz}$) характеризуются более высоким значением энергии. Было обнаружено, что разность в величинах энергии $e_g$- и $t_{2g}$-орбит, т. е. расщепление кристаллическим полем $\Delta_t$, составляет только половину $\Delta_0$. Следовательно, эффект кристаллического поля способствует образованию октаэдрических комплексов в большей степени, чем тетраэдрических.

Магнитные свойства комплексов переходных металлов хорошо объясняются теорией кристаллического поля. Переходные металлы имеют частично заполненные $d$-подуровни электронов, на которых по правилу Хунда будут находиться неспаренные электроны. Например, ион металла, содержащий три $d$-электрона (называемый $d^3$-системой),

может иметь три неспаренных электрона (①①①○○),

а ион металла, содержащий восемь $d$-электронов, может иметь

два неспаренных и три пары электронов (⑪⑪⑪①①).

Вещества, содержащие неспаренные электроны, притягиваются магнитом, и их называют *парамагнитными*. (Это притягивание значительно слабее того, которым характеризуются ферромагнитные материалы, такие, как железо.) Величина притяжения веществ к магниту определяется числом имеющихся неспаренных электронов.

Парамагнетизм можно измерить относительно простым способом посредством весов Гуи. Образец помещают в трубку, подвешенную на весах, и измеряют вес образца при наличии и в отсутствие магнитного поля. Если вещество парамагнитно, то вес его возрастет, когда наложится притягивающее действие магнитного поля. Увеличение веса является мерой числа неспаренных электронов в соединении.

Было обнаружено, что некоторые комплексы переходных металлов не подчиняются правилу Хунда. Например, некоторые комплексы Co(III), имеющие электронную конфигурацию $d^6$, такие, как $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, не притягиваются магнитом (они *диамагнитны*). Комплексы, в которых несколько неспаренных электронов газообразного иона металла спариваются, называют *низкоспиновыми комплексами*. Комплекс Co(III) $[CoF_6]^{3-}$ парамагнитен и имеет четыре неспаренных электрона. Это пример *высокоспинового комплекса*. В таком комплексе распределение электронов в закомплексованном ионе металла подобно тому, которое наблюдается для газообразного иона. Распределение электронов для этих двух комплексов можно представить следующим образом: (↑↓)(↑↓)(↑↓)( )( ) *и* (↑↓)(↑)(↑)(↑)(↑) .

Свойство комплекса, для которого использованы термины «высокоспиновый» и «низкоспиновый», имеет много названий. Они суммированы в примере (16).

| | | |
|---|---|---|
| $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ | (↑↓)(↑↓)(↑↓)( )( ) | низкоспиновый-спин-спаренный-внутреннеорбитальный комплекс |
| | | (16) |
| $[CoF_6]^{3-}$ | (↑↓)(↑)(↑)(↑)(↑) | высокоспиновый-спин-свободный-внешнеорбитальный комплекс |

Теперь необходимо понять, почему электроны в таких системах распределяются по $d$-орбитам различным образом. Прежде всего нужно признать, что распределение электронов определяется двумя факторами. Во-первых, в соответствии с правилом Хунда электроны стремятся остаться неспаренными. Чтобы заставить электроны спариться, требуется энергия, достаточная для преодоления сил отталкивания двух электронов, занимающих одну и ту же орбиту. Во-вторых, в кристаллическом поле $d$-электроны стремятся занять орбиты с низкими значениями энергии и, таким образом, избежать, насколько возможно, отталкивающего действия лигандов. Если устойчивость, достигнутая таким образом ($\Delta$), достаточно велика, чтобы преодолеть потерю устойчивости при спаривании электронов, последние соединятся и в результате получится комплекс *низкоспинового* типа. Когда расщепление кристалли-

ческим полем (Δ) недостаточно, электроны остаются неспаренными и возникает *высокоспиновый* комплекс. На рис. 12 показано, что величина $\Delta_0$ для $[CoF_6]^{3-}$ меньше, чем для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Комплексы, у которых величина Δ велика,

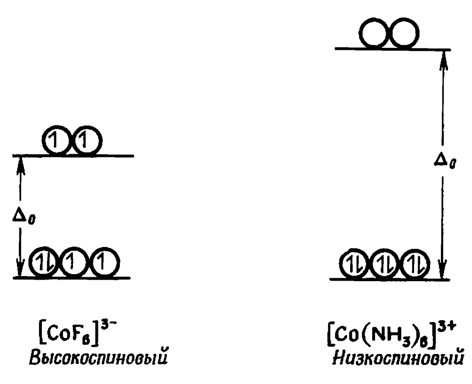



Рис. 12. Относительные величины расщепления кристаллическим полем ($\Delta_o$) *d*-орбит высокоспиновых и низкоспиновых октаэдрических комплексов Co(III).

будут в основном низкоспиновыми комплексами. Несколько других примеров расщепления кристаллическим полем и распределения электронов в комплексах приведены на рис. 13.

Как следует из сказанного выше, величина расщепления кристаллическим полем определяет, спариваются ли *d*-электроны в ионе металла или подчиняются правилу Хунда. Эта величина влияет и на многие другие свойства переходных металлов. Степень расщепления кристаллическим полем зависит от нескольких факторов. Особенно существенной является природа групп (лигандов), обусловливающих кристаллическое поле. В соответствии с электростатическими представлениями наибольшее расщепление будут вызывать лиганды с большим отрицательным зарядом и лиганды, способные близко подойти к иону металла (небольшие ионы). Небольшие высокозаряженные ионы при приближении к *d*-орбите делают ее энергетически неблагоприятной для электрона. Это подтверждается

экспериментальным фактом, что маленькие ионы $F^-$ вызывают более значительное расщепление кристаллическим полем, чем бóльшие по объему ионы $Cl^-$, $Br^-$ и $I^-$.

Поскольку расщепление кристаллическим полем является результатом сильного взаимодействия лигандов с орби-

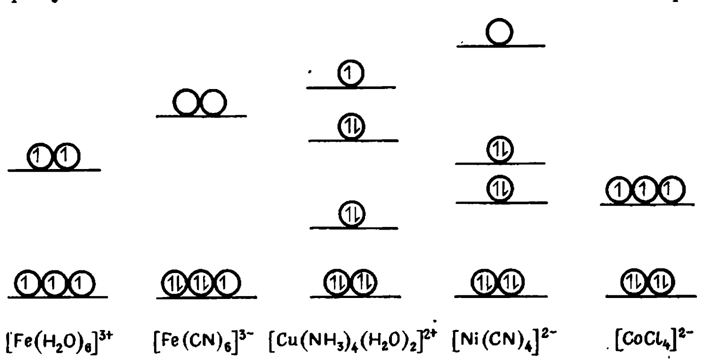
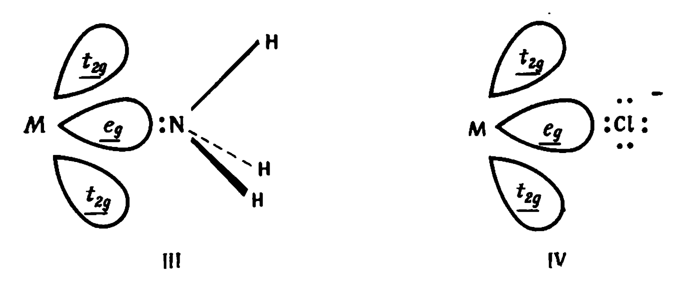



Рис. 13. Расщепление кристаллическим полем и распределение электронов по уровням для некоторых комплексов. Первые два комплекса имеют октаэдрическую структуру, другие (слева направо) — тетрагональную структуру плоского квадрата и тетраэдрическую (рис. 10).

тами, направленными прямо к ним, и слабого взаимодействия с теми из них, которые направлены между ними, то достижению большего расщепления способствует положение, когда лиганд «фокусирует» свои отрицательные заряды на орбиту. Лиганд с одной свободной электронной парой (например, $NH_3$) с такой способностью представить себе значительно легче, чем лиганды с двумя или большим числом свободных электронных пар (III и IV)



Эту аргументацию можно использовать для объяснения того факта, что нейтральные молекулы $NH_3$ вызывают большее расщепление кристаллическим полем, чем молекулы воды или отрицательно заряженные ионы галогенов.

В общем, однако, довольно трудно при помощи простой электростатической модели объяснить наблюдаемую способность различных лигандов вызывать расщепление кристаллическим полем. Было найдено, что эта способность уменьшается в приведенном ниже ряду (17). Чтобы объяснить этот ряд, необходимо отказаться от только ионной электростатической модели для связей в комплексах и принять, что ковалентные взаимодействия также существуют.

Сильное поле лигандов | Среднее поле лигандов (17)

$$CO,\ CN^- > phen > NO_2^- > en > NH_3 > NCS^- > H_2O > F^- >$$

Слабое поле лигандов

$$RCO_2^- > OH^- > Cl^- > Br^- > I^-$$

Видоизмененная теория кристаллического поля, предполагающая наличие ковалентной связи в комплексах, называется *теорией поля лигандов*. Эта теория, по крайней мере качественно, может объяснить величину расщепления кристаллическим полем, обусловливаемого различными лигандами. Такие частицы, как CO, $CN^-$, phen и $NO_2^-$, которые создают самое сильное кристаллическое поле, способны образовывать π-связи с центральным атомом металла (разд. 6 гл. II). π-Связь может сильно увеличивать расщепление кристаллическим полем.

На степень расщепления влияет также окислительное состояние иона металла и тип имеющихся у него *d*-электронов. Более высокая степень окисления иона металла вызывает большее расщепление. Комплекс $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ диамагнитен и является низкоспиновым, в то время как $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ — парамагнитный высокоспиновый комплекс. Расщепление кристаллическим полем в комплексе Co(III) почти в два раза больше, чем в комплексе Co(II); это объясняется спариванием электронов. Большую величину $\Delta_0$ для Co(III) можно приписать тому факту, что лиганды ближе

подходят к меньшему по объему и более высоко заряженному иону металла и, следовательно, более сильно взаимодействуют с его *d*-электронами. Расщепление кристаллическим полем в комплексах $[Rh(NH_3)_6]^{3+}$ и $[Ir(NH_3)_6]^{3+}$ больше, чем в $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Вообще расщепление больше для комплексов, содержащих 5*d*-электроны, и меньше

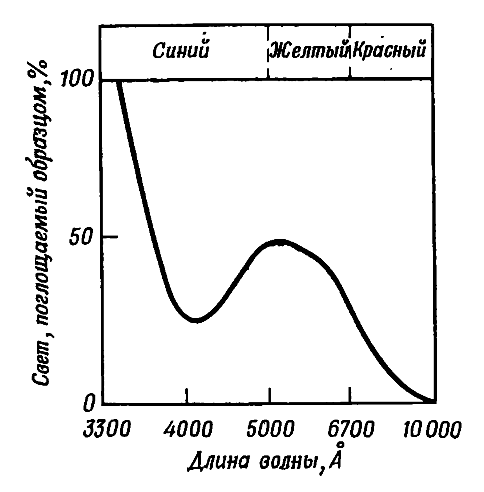



Рис. 14. Спектр поглощения комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$. Растворы $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ окрашены в красно-фиолетовый цвет, так как они поглощают желтые лучи, а пропускают синие и красные.

для тех, которые содержат 3*d*-электроны. Этот факт можно приписать тому, что 5*d*-орбиты простираются в пространстве дальше и, таким образом, сильнее взаимодействуют с лигандами.

Самым большим достижением теории кристаллического поля является успех в объяснении цвета соединений переходных металлов. Следствием сравнительно небольшой разности энергий Δ между неэквивалентными ($t_{2g}$ и $e_g$) *d*-орбитами в комплексах переходных металлов является то, что переход электрона с более низкого на более высокий уровень энергии может осуществляться за счет поглощения видимого света, что является причиной определен-

ной окраски комплекса. Например, водный раствор Ti(III) фиолетовый. Цвет объясняется спектром поглощения комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ (рис. 14). Поглощение комплексом света в видимой области спектра объясняется переходом электрона с орбиты $t_{2g}$ на $e_g$ (рис. 15). Спектры поглощения комплексов, содержащих более одного $d$-электрона, сложнее, так как возможно большее число переходов электронов.

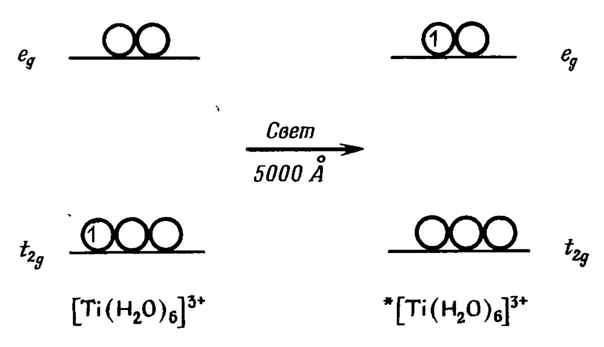



Рис. 15. $d$—$d$-Электронный переход, обусловливающий фиолетовую окраску $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$.

Уравнение Планка (18) связывает энергию перехода электрона с длиной волны $\lambda$ абсорбированного света

$$E=\frac{hc}{\lambda}, \tag{18}$$

где $h$ — постоянная Планка ($6{,}62\cdot10^{-27}$ *эрг·сек*), $c$ — скорость света ($3{,}00\cdot10^{10}$ *см/сек*). Энергия измеряется в эргах на молекулу, а $\lambda$ — в сантиметрах. Из уравнения (18) можно определить разность энергии электрона $\Delta$ для $d$-орбит, между которыми осуществляется его переход. Подставляя величины $h$ и $c$ и используя соответствующие факторы пересчета (число Авогадро $6{,}02\cdot10^{23}$ *молекул/моль* и постоянную Джоуля $4{,}18\cdot10^{7}$ *эрг/кал*), можно получить формулу (19)

$$E=\frac{2{,}84\cdot10^{5}}{\lambda}. \tag{19}$$

Здесь $E$ измеряется в килограммкалориях на 1 моль, а $\lambda$ — в ангстремах. Было найдено, что максимум в спектре

поглощения $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ находится при $\lambda = 5000$ Å; это дает величину разности в энергии между $t_{2g}$- и $e_g$-орбитами около 57 *ккал/моль*. Расщепление кристаллическим полем, равное 57 *ккал/моль*, является величиной одного порядка с энергией связи. Несмотря на то что эта величина (57 *ккал/моль*) несравнимо меньше теплоты гидратации иона $Ti^{3+}$ [уравнение (20)], равной 1027 *ккал/моль*, она очень важна и необходима для понимания химии переходных металлов

$$Ti^{3+}\ (\text{газообр.}) + H_2O \longrightarrow [Ti(H_2O)_6]^{3+}\ (\text{водн.}) + 1027\ \textit{ккал/моль}. \quad (20)$$

Следует отметить, что простая ионная модель, на которой основана теория кристаллического поля, не дает четкого представления о связи в соединениях переходных металлов. Имеется много экспериментальных доказательств, подтверждающих, что важную роль играют обе связи: ионная и ковалентная. Тем не менее ионная теория кристаллического поля дает простую модель, которая объясняет многие свойства переходных металлов и которая приводила и будет приводить к постановке многих экспериментов. Роль теории кристаллического поля для объяснения структуры, устойчивости и реакционной способности комплексов обсуждается в следующих главах.

## 6. Теория молекулярных орбит

Теория молекулярных орбит (ТМО) становится все более популярной среди химиков. Она учитывает и ковалентный, и ионный характер химических связей, хотя специально об этом не упоминает. ТМО рассматривает распределение электронов в молекулах так же, как современная теория трактует распределение электронов в атомах. Во-первых, положения атомных ядер и орбит вокруг них считают определенными; эти молекулярные орбиты (МО) располагаются в области наиболее вероятного нахождения электрона в пространстве. Вместо того чтобы располагаться у одного атома, эти МО простираются во всей молекуле или в ее части. Расчеты формы МО были проведены только для простейших молекул.

Поскольку расчет МО на основании общих принципов затруднителен, то обычно используют приближенный метод

*линейной комбинации атомных орбит* (ЛКАО). Естественно, что МО молекулы должны напоминать атомные орбиты (АО) атомов, из которых составлена молекула. Исходя из

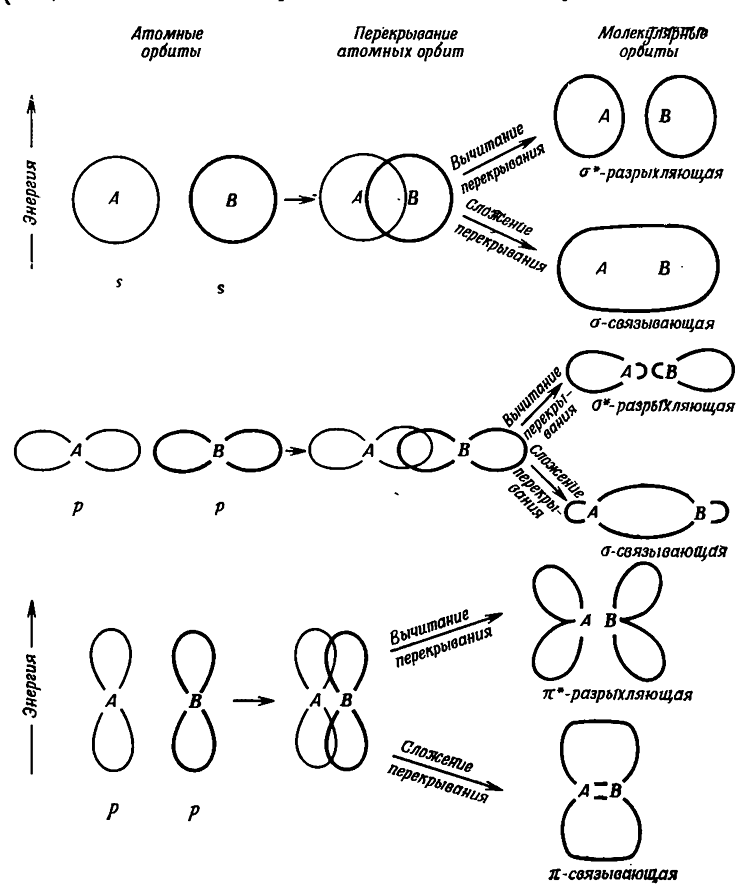



Рис. 16. Образование молекулярных орбит по методу ЛКАО.

известных форм атомных орбит, можно ориентировочно охарактеризовать формы МО. Линейные комбинации (сложение и вычитание) двух атомных *s*-орбит, дающие две молекулярные орбиты, приведены на рис. 16. Одна моле-

кулярная орбита возникает от сложения перекрывающихся частей АО, другая — от их вычитания.

Молекулярная орбита, которая получается от сложения двух $s$-орбит, занимает пространство между двумя ядрами; ее называют *связывающей МО*; ей соответствует энергия, более низкая, чем каждой из двух $s$-АО, от которых она произошла. Молекулярная орбита, получающаяся путем вычитания перекрывающихся частей АО, не включает пространства между ядрами. Она имеет более высокую энергию, чем первоначальные АО, и называется *разрыхляющей МО*. Разность энергии связывающей и разрыхляющей МО можно оценить, если учесть, что электрон связывающей орбиты находится под воздействием обоих ядер, а электрон разрыхляющей МО находится под воздействием только одного ядра.

Комбинации атомных $s$-орбит дают молекулярные $\sigma$(*сигма*)-орбиты. Комбинация атомных $p$-орбит, как показано на рис. 16, может дать либо $\sigma$-, либо $\pi$(*пи*)-молекулярную орбиту. В случае $\pi$-МО в молекуле можно провести плоскость, проходящую через оба ядра, в которой вероятность нахождения электрона равна нулю. Электроны на $\pi$-МО находятся только выше или ниже оси связи.

Для иллюстрации использования ТМО можно рассмотреть диаграмму энергии МО для нескольких простых молекул. На рис. 17 показана диаграмма молекулы $H_2$. В отдельных атомах водорода на каждой атомной орбите находится один электрон. В молекуле $H_2$ оба электрона находятся на энергетически более низкой $\sigma$-связывающей МО. *Молекула* $H_2$ *устойчивей, чем свободные атомы* H, так как оба электрона находятся в молекуле на орбите с более низкой энергией. *Разница в энергии атомных орбит и связывающей молекулярной орбиты зависит от того*, насколько атомные орбиты *перекрываются* в молекуле. *Широкое перекрывание* вызывает большое различие и, следовательно, *сильную связь*; малое перекрывание — малое различие; и в этом случае молекула будет характеризоваться значением энергии, лишь немного более низким, чем отдельные атомы.

Ион $He_2^+$ (дигелий-ион) представляет собой трехэлектронную систему; диаграмма уровня энергии его МО показана на рис. 18. Поскольку на орбите может быть только

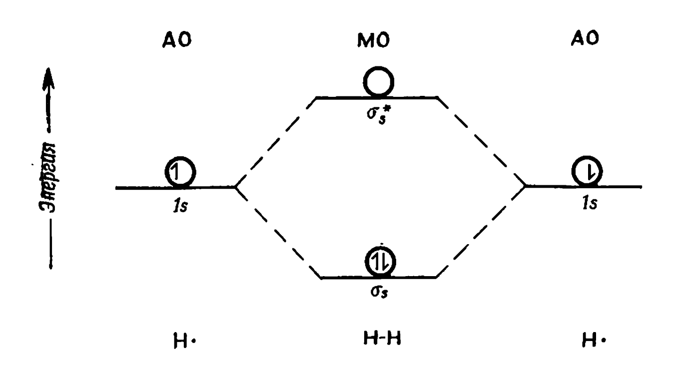



Рис. 17. Диаграмма уровней энергии молекулярных орбит молекулы водорода.

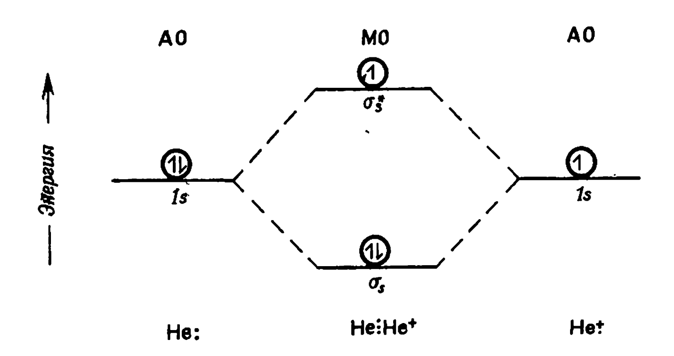



Рис. 18. Диаграмма уровней энергии молекулярных орбит дигелий-иона.

два электрона, третий электрон должен идти на σ*-разрыхляющую МО. Этой орбите соответствует более высокая энергия, чем АО отдельных атомов He; таким образом, помещение электрона на σ*-МО характеризуется потерей энергии вследствие образования менее устойчивой системы. Это согласуется с экспериментальным наблюдением, что энергия связи $He_2^+$ равна только 57 *ккал/моль* по сравнению с 103 *ккал/моль* для молеку-

лы $H_2$. Четырехэлектронная молекула $He_2$ не более устойчива, чем два свободных атома He.

Диаграмма уровней энергии МО в общем виде для молекулы AB показана на рис. 19. Для этой молекулы может быть неограниченное число МО, характеризующихся

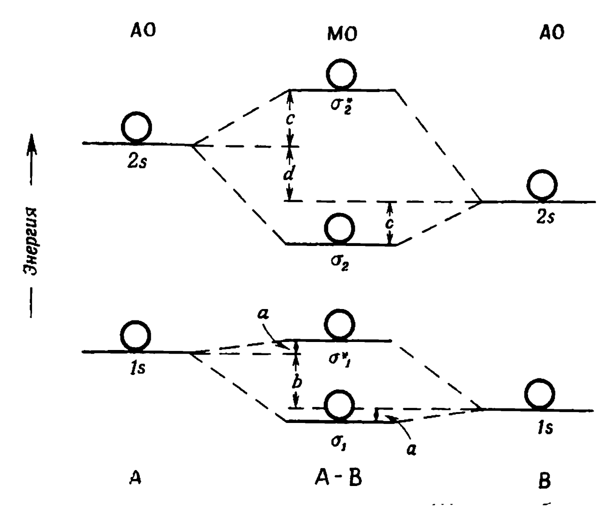



Рис. 19. Диаграмма уровней энергии молекулярных орбит молекулы AB.

высокой энергией, так же как для атомов A и B может быть неограниченное число АО с высокой энергией; однако интерес вызывают орбиты с низкой энергией, на которых находятся электроны. Если имеют дело с двумя различными типами атомов, то энергии атомных орбит различны (например, 1*s*-орбитам A и B соответствуют различные значения энергии). У более электроотрицательного элемента атомные орбиты характеризуются более низкой энергией. Различие в энергии орбит атомов двух элементов (рис. 19, величины *b* и *d*) является мерой ионности связи. В молекуле $H_2$ 1*s*-орбитам двух атомов водорода соответствует одна и та же энергия, и, следовательно, связь не имеет ионного характера.

Большее различие в энергии двух АО, дающих при комбинации МО, характеризует более ионный характер

связи. В молекуле AB энергия $\sigma_1$-MO близка к энергии $1s$-AO атома B; это значит, что она имеет большее сходство с $1s$-орбитой B, чем с $1s$-орбитой атома A. Если атомы A и B предоставляют каждый по одному электрону для образования MO, то это приводит к переносу заряда от атома A к B, так как значение $\sigma_1$ ближе к значению энергии атомной орбиты B, чем атомной орбиты A. Величины $a$ и $c$ интересны в другом отношении; они зависят от степени перекрывания атомных орбит A и B и являются мерой ковалентности связи. На рис. 19 $a < c$, и это значит, что степень перекрывания $1s$-орбит атомов A и B в пространстве невелика, в то время как взаимодействие $2s$-орбит

*Таблица 8*

**Энергия, выделяющаяся при образовании молекулы AB** [a]

| Электроны из A | Электроны из B | Энергия, выделяющаяся при образовании AB |
|---|---|---|
| $1s^1$ | 0 | $a+b$ |
| 0 | $1s^1$ | $a$ |
| $1s^1$ | $1s^1$ | $2a+b$ |
| $1s^2$ | 0 | $2a+2b$ |
| $1s^2$ | $1s^2$ | 0 |
| $1s^22s^1$ | $1s^2$ | $c+d$ |
| $1s^2$ | $1s^22s^1$ | $c$ |
| $1s^2$ | $1s^22s^2$ | $2c$ |
| $1s^22s^1$ | $1s^22s^2$ | $c$ |
| $1s^22s^2$ | $1s^22s^2$ | 0 |

[a] Читатель сам может получить данные для случаев, не включенных в таблицу; см. рис. 19.

может быть более значительным, поскольку они простираются дальше от ядер. Величина энергии, выделяемая при образовании связи A — B, зависит от числа и энергии электронов, вносимых в молекулу атомами A и B. Табл. 8 иллюстрирует сказанное выше.

Диаграммы уровней энергии МО для комплексов металлов значительно более сложны, чем для простых двухатомных молекул. Все же на диаграммах МО для $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ и $[CoF_6]^{3-}$ рис. 20 можно обнаружить несколько хорошо известных особенностей. С левой стороны показаны $3d$-, $4s$- и $4p$-атомные орбиты $Co^{3+}$. АО с более высокой и более низкой энергией нас не интересуют. Поскольку присоединено шесть лигандов, то правая часть диаграммы несколько отличается от рассмотренных ранее. Показан только один уровень энергии, который участвует в образовании σ-связи. (Иногда используют более сложные диаграммы.) Так как все шесть лигандов одинаковы, этот уровень энергии соответствует энергии орбиты каждого лиганда.

*Энергия орбит лиганда* вообще *ниже, чем энергия орбит металла*, и потому *связи имеют* до некоторой степени *ионный характер*. Следовательно, связывающие МО более похожи на орбиты лиганда, чем на орбиты металла, и переход электронов металла на эти молекулярные орбиты приводит к переносу заряда от металла к лиганду. Две $d$-орбиты ($e_g$-орбиты: $d_{x^2-y^2}$ и $d_{z^2}$), $4s$- и три $4p$-орбиты ориентированы вдоль осей $x$, $y$ и $z$, *на которых расположены лиганды*. Поэтому перекрывание орбит металла и лиганда приводит к образованию шести связывающих и шести разрыхляющих МО: $\sigma_s(1)$, $\sigma_p(3)$, $\sigma_d(2)$, $\sigma_d^*(2)$, $\sigma_s^*(1)$, $\sigma_p^*(3)$. $t_{2g}$-Орбиты ($d_{xy}$, $d_{xz}$ и $d_{yz}$) не направлены к орбитам лиганда и, следовательно, *не участвуют в образовании σ-связи*. Их энергия не изменяется, и они называются несвязывающими орбитами.

Если электроны Co(III) и лигандов находятся на молекулярных орбитах комплекса, то заполнены шесть связывающих МО; это соответствует шести связям металл — лиганд. Оставшиеся электроны распределены среди несвязывающих ($t_{2g}$-орбит) МО и $\sigma_d^*$-(разрыхляющих) молекулярных орбит. $\sigma_d^*$-МО являются результатом взаимодействия $d_{x^2-y^2}$- и $d_{z^2}$-орбит металла и орбит лиганда, но поскольку $\sigma_d^*$-молекулярные орбиты по значению энергии ближе к $d_{x^2-y^2}$- и $d_{z^2}$-орбитам металла, они отличаются от них незначительно. Поэтому размещение избытка электронов на $t_{2g}$- и $\sigma_d^*$-молекулярные орбиты аналогично размещению их, предсказанному моделью кристалличе-

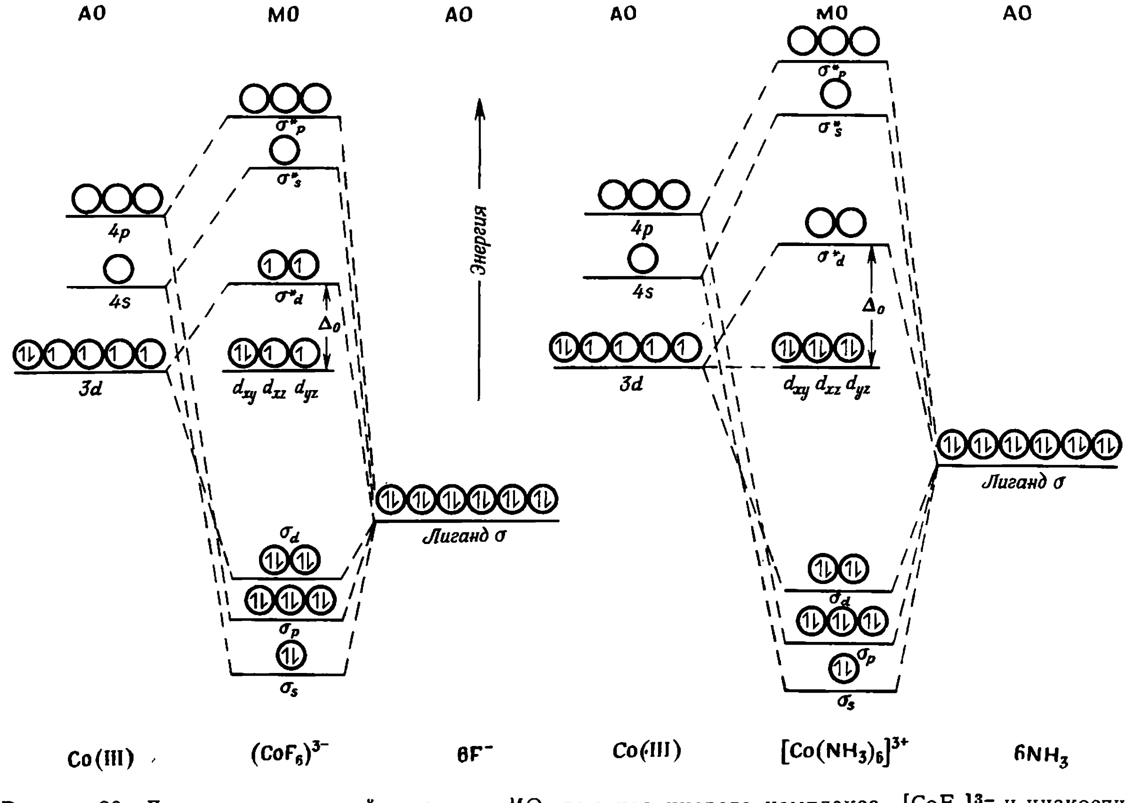



Рис. 20. Диаграмма уровней энергии МО высокоспинового комплекса $[CoF_6]^{3-}$ и низкоспинового комплекса $[Co(NH_3)_6]^{3+}$.

ского поля с тем же числом электронов, распределенных между $t_{2g}$- и $e_g$-орбитами.

Если различие в энергии $\Delta$ между несвязывающими $t_{2g}$-орбитами и $\sigma_d^*$-МО мало, выполняется правило Хунда; $[CoF_6]^{3-}$ представляет как раз такой случай; в нем $d$-электроны распределены по $t_{2g}^4\sigma_d^{*2}$-орбитам. Наличие двух электронов на $\sigma_d^*$-орбите сокращает число электронов на связывающих $\sigma_d$-орбитах и, следовательно, ослабляет связь Co — F. Если $\Delta$ велико, как у $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, все электроны стремятся занять $t_{2g}$-орбиты. Причины разделения энергии между $t_{2g}$ и $\sigma_d^*$ или $e_g$-орбитами различны в обеих теориях. Согласно теории кристаллического поля, расщепление является следствием электростатического отталкивания $d$-электронов от лигандов. Теория молекулярных орбит в основном приписывает расщепление образованию ковалентной связи. Чем больше перекрывание $e_g$-орбит металла с орбитами лиганда, тем выше энергия $\sigma_d^*$-орбиты.

ТМО может объяснить влияние $\pi$-связей на устойчивость комплексов металлов и на величины расщепления кристаллическим полем, обусловленные лигандами. Поскольку количественная трактовка сравнительно сложна, здесь будет проведено только качественное объяснение. Ранее было указано, что сила ковалентного взаимодействия зависит от степени перекрывания атомных орбит двух связанных атомов. В предыдущих примерах было рассмотрено только $\sigma$-перекрывание. В $[Fe(CN)_6]^{4-}$ и в большинстве других комплексов имеются одновременно $\sigma$- и $\pi$-связи (рис. 21). В $\sigma$-связи лиганд ведет себя как основание по Льюису и предоставляет электронную пару в общее владение на пустую $e_g$- (на рис. 21, $d_{x^2-y^2}$)-орбиту металла. В $\pi$-связи $CN^-$-ион ведет себя как кислота по Льюису и принимает электроны с заполненной $t_{2g}$-орбиты металла (на рис. 21 с $d_{xy}$-орбиты). Наличие $\pi$-связи, также как и $\sigma$-связи, усиливает связь металл — лиганд и придает необычайную устойчивость иону $[Fe(CN)_6]^{4-}$. В оксианионах, таких, как $MnO_4^-$, $\sigma$- и $\pi$-связи также очень важны. В этом случае лиганд (кислород) предоставляет электроны для $\pi$-связи.

Большое кристаллическое поле, создаваемое $CN^-$, CO и другими лигандами, образующими $\pi$-связи, можно объяснить таким же путем. $t_{2g}$-Орбиты металла в октаэдриче-

ском комплексе ориентированы прямо по $\pi$-связям (рис. 21). Как было отмечено ранее, $t_{2g}$-орбиты направлены между лигандами и, следовательно, не могут образовать $\sigma$-связи. В $\pi$-связи с лигандами типа $CN^-$ $t_{2g}$-электроны частично переносятся к лигандам. Этот процесс (связывающее взаимодействие) понижает энергию $t_{2g}$-орбит. На рис. 8 видно, что процесс, понижающий энергию $t_{2g}$-орбит, должен увеличивать $\Delta_o$.

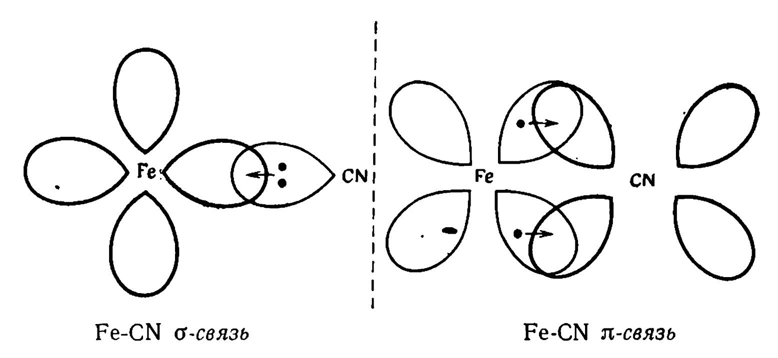



Рис. 21. $\sigma$- и $\pi$-Связи в комплексе $[Fe(CN)_6]^{4-}$. $\pi$-Связь образуется за счет использования заполненной $d$-орбиты иона $Fe^{2+}$ и пустой разрыхляющей $\pi^*$-орбиты $CN^-$ (см. $\pi^*$ на рис. 16).

Все то, о чем говорилось выше, является упрощенным методом молекулярных орбит; он иллюстрирует лишь некоторые основные идеи и полезность теории. Теория молекулярных орбит очень эффективна для учета ионного и ковалентного вклада в связь металл—лиганд.

В заключение следует отчетливо представить себе, что все эти три теории в лучшем случае дают только хорошие приближения. Все три теории могут качественно объяснить много особенностей комплексов металлов, все три используются в настоящее время, и та или иная может быть удобна для данного случая. Наиболее гибкой и, возможно, наиболее близкой к истине является теория молекулярных орбит. К сожалению, она наиболее сложна и непригодна для наглядного представления химически связанных атомов.

**Упражнения**

1. Определите эффективный атомный номер металла в каждом из следующих соединений. Заметьте, что некоторые из этих металлов имеют эффективный атомный номер, не равный атомному номеру какого-либо инертного газа:

$[IrCl_6]^{2-}$, $[Cr(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$,
$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Fe(CN)_6]^{4-}$,
$[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$, $[Cr(CO)_6]$, $[Tc_2(CO)_{10}]$,
$[Fe(CO)_2(NO)_2]$, $[Be(H_2O)_4]^{2+}$, $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$.

2. Выше было описано расщепление кристаллическим полем *d*-орбит, вызванное наличием тетраэдрического, тетрагонального и октаэдрического окружения лигандами. Предскажите расщепления для следующих комплексов и структур:

$MX_2$ — линейный комплекс,
$MX_3$ — плоский комплекс, $\measuredangle XMX = 120°$,
$MX_6$ — октаэдрическая *транс*-конфигурация с четырьмя длинными и двумя короткими $M—X$ связями,
$MX_8$ — структура квадратной призмы.

3. Какова энергия расщепления кристаллическим полем для следующих комплексов:

$d^1$ — октаэдрический, $d^5$ — низкоспиновый октаэдрический, $d^8$ — высокоспиновый октаэдрический, $d^1$ — тетраэдрический, $d^5$ — высокоспиновый тетраэдрический.

4. Изобразите электронную конфигурацию следующих комплексов с использованием каждой из трех рассмотренных теорий (МВС, ТКП, ТМО): $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ (высокоспиновый), $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ (высокоспиновый) и $[Co(C_2O_4)_3]^{3-}$ (низкоспиновый).

## ЛИТЕРАТУРА

Pauling L., The Nature of the Chemical Bond, 3d ed., Cornell Ithaca, N. Y., 1960.

Паулинг Л., Природа химической связи, М.—Л., Госхимиздат, 1947. (В этой книге можно найти полное изложение метода валентных связей.)

Оргел Л., Введение в химию переходных металлов, изд. «Мир», Москва, 1964.

Day M. C., Jr., Selbin J., Theoretical Inorganic Chemistry, Reinhold, New York, 1962.

Бальхаузен К., Введение в теорию поля лигандов, изд. «Мир», Москва, 1964.

Pearson R. G., Crystal field explains inorganic behavior, Chem. Eng. News, **37**, № 26, 72 (1959).

Sutton L. E., Some recent developments in the theory of bonding in complex compounds of the transition metals, J. Chem. Educ., **37**, 498 (1960).

Liehr A. D., Molecular orbital, valence bond, and liegand field, J. Chem. Educ., **39**, 135 (1962).

Pauling L., Valence bond theory in coordination chemistry, J. Chem. Educ., **39**, 461 (1962).

Gray H. B., Molecular orbital theory for transition metal complexes, J. Chem. Educ., **41**, 2 (1964).

# III

## СТЕРЕОХИМИЯ

Стереохимия — область химии, изучающая структуру соединений. В качестве пособия при изучении трехмерных структур рекомендуется применять простые модели из палочек. (Некоторые, изготовленные кустарно, очень хороши.) Стереохимию иногда рассматривают только как область органической химии, но это большое заблуждение. Органические соединения характеризуются большим разнообразием форм и структур вследствие возможности существования длинных углерод-углеродных цепей, в которых каждый отдельный атом углерода окружен четырьмя группами, расположенными в вершинах тетраэдра. Поскольку углерод — элемент, находящийся во втором ряду, то в образовании химической связи принимают участие только *s*- и *p*-орбиты.

Стереохимия неорганических соединений касается центральных атомов, имеющих координационное число от двух до девяти. В неорганических соединениях часто необходимо рассматривать не только *s*- и *p*-орбиты, но также *d*- и даже *f*-орбиты. Изомерия, обычная для комплексов металлов, в ряде случаев аналогична изомерии органических соединений, а иногда отличается от нее.

### 1. Геометрия координационных соединений

Установлено, что комплексы металлов характеризуются большим разнообразием структур. Комплексы серебра часто линейны, комплексы бериллия обычно тетраэдрические; железо образует карбонильные соединения, имеющие структуру тригональной бипирамиды; комплексы кобальта(III) всегда октаэдрические, а тантал координирует вокруг себя восемь атомов фтора (рис. 22). Несмотря

на то что для комплексов металлов было найдено множество различных координационных чисел и структур, чаще всего встречаются координационные числа четыре и шесть; обычно им соответствуют тетраэдрическая и



Рис. 22. Соединения, иллюстрирующие некоторые структуры комплексов металлов.

плоская квадратная конфигурации (для координационного числа четыре) и октаэдрическая (для координационного числа шесть). При изучении комплексов металлов вскоре становится ясным, что наиболее часто встречается октаэдрическая конфигурация.

Интересное и полезное приближение для предсказания структуры соединений с известным координационным числом центрального атома дает теория отталкивания валентных электронных пар (valence shell electron-pair repulsion) Жиллеспи и Ньюхольма.

Следствием этой теории является вывод, что комплексы с координационным числом четыре и шесть в основном имеют соответственно тетраэдрическую и октаэдрическую конфигурации. Комплексы переходных металлов иногда отклоняются от этого правила, и это отклонение можно отнести за счет имеющихся в них *d*-электронов. Теория кристаллического поля дает возможно наиболее простое объяснение влиянию *d*-электронов на структуру комплексов.

Эта теория утверждает, что *d*-орбиты имеют специфическую геометрию и ориентацию в пространстве и что *d*-электроны находятся на орбитах, наиболее удаленных от атомных ядер. Наличие *d*-электронов в комплексах с координационным числом шесть и четыре вызывает искажение ожидаемых октаэдрической и тетраэдрической конфигураций. *Искажение возникает потому, что лиганды избегают тех положений вокруг иона металла, в которых находятся d-электроны.* Например, в комплексе $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ вокруг иона $Ti^{3+}$ имеется шесть молекул воды; следовательно, нужно ожидать октаэдрического распределения лигандов.

Далее необходимо рассмотреть влияние *d*-электронов металла на структуру. Если бы на внешнем *d*-подуровне имелось бы ноль, пять (неспаренных) или десять *d*-электронов, то последние не вызывали бы искажения. Заполненный *d*-подуровень с 10*d*-электронами имеет сферическую электрическую симметрию; заряженная частица (например, лиганд) на поверхности сферы с ионом металла в центре независимо от своего положения на этой сфере будет находиться под воздействием одинаковых электростатических сил. Если на каждой из пяти *d*-орбит имеется по одному электрону, то ион металла также будет иметь сферическую симметрию. Таким образом, в этих случаях *d*-электроны не будут оказывать влияния на положение занимаемое лигандом.

Комплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ имеет один *d*-электрон; этот электрон будет отталкивать лиганды, расположенные поблизости от него. Из теории кристаллического поля известно, что один электрон будет находиться на $t_{2g}$-орбите, характеризующейся низкой энергией и простирающейся между лигандами $H_2O$. Поскольку электрон находится на $d_{xy}$-орбите, то следует ожидать искажения предсказан-

ной октаэдрической структуры. Так как $d_{xy}$-орбита лежит ближе всего к четырем лигандам в плоскости $xy$, то эти лиганды будут удаляться от иона металла; структура становится тетрагональной; два лиганда расположены ближе к иону металла, нежели четыре других. Того же эффекта следует ожидать, если электрон будет находиться на $d_{xz}$- или $d_{yz}$-орбитах. (Читатель может убедиться в этом сам.)

Так как $t_{2g}$-орбиты направлены между лигандами, то влияние электрона, находящегося на одной из этих орбит, будет мало проявляться. Действительно, нет экспериментального доказательства тетрагонального искажения структуры комплекса $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$ или других $d^1$-систем. В октаэдрических комплексах, содержащих два или три $d$-электрона, последние занимают $t_{2g}$-орбиты, простирающиеся между лигандами. И хотя следует ожидать и для октаэдрических $d^2$-систем небольшого искажения структуры, однако опять-таки это не подтверждается экспериментальными фактами. В октаэдрических $d^3$-комплексах, таких, как $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, на каждой $t_{2g}$-орбите находится по одному электрону. Из рис. 6 видно, что каждый из шести октаэдрически расположенных лигандов будет лежать вблизи двух этих $d$-электронов и испытывать, следовательно, одинаковое отталкивание. В этом случае нельзя ожидать никакого искажения структуры, и оно не обнаружено экспериментально.

В комплексе $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$, который является высокоспиновой $d^4$-системой, первые три электрона попадают на $t_{2g}$-орбиты и не вызывают искажения октаэдрической структуры. Четвертый электрон попадает на одну из $e_g$-орбит, направленную к лигандам. Если электрон находится на $d_{z^2}$-орбите, лиганды на оси $z$ отталкиваются от него, если он расположен на $d_{x^2-y^2}$-орбите, то отталкивание испытывают четыре лиганда в плоскости $xy$. Действительно, найдено, что $d^4$-комплексы металлов с координационным числом шесть имеют искаженные структуры во всех изученных случаях. Например, в $MnF_6^{3-}$ каждый атом Mn(III) окружен шестью ионами $F^-$, расположенными так, что четыре из них находятся ближе к иону $Mn^{3+}$, чем два других (рис. 23).

Теперь следует рассмотреть искажение октаэдрических структур, вызываемое наличием 0, 1, 2, 3, 4, 5 (неспарен-

ных) и $10d$-электронов. Высокоспиновые $d^6$-, $d^7$-, $d^8$- и $d^9$-системы ведут себя аналогично соответственно $d^1$-, $d^2$-, $d^3$- и $d^4$-системам. (Первые пять электронов дают электронное облако сферической симметрии; остальные электроны вызывают искажение.) У $d^9$-комплексов с координационным числом шесть замечено тетрагональное искажение структуры, как и у $d^4$-комплексов. Самыми обычными примерами являются комплексы Cu(II). В комплексе $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ тетрагональное искажение настолько силь-

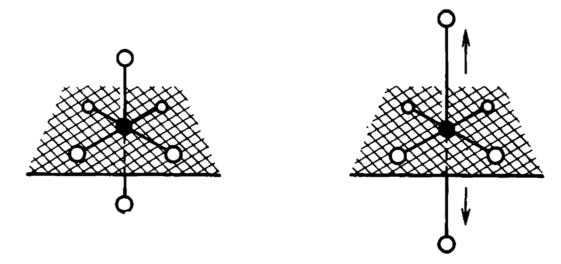


Рис. 23. Пример эффекта Яна — Теллера.

но, что в результате получается плоский квадратный комплекс. Однако следует отметить, что молекулы растворителя в растворах комплексов этого типа занимают положения над и под плоскостью; они находятся дальше от иона металла, чем группы, лежащие в плоскости. Искажение симметричных структур, являющееся следствием частичного заполнения электронных энергетических уровней (в этом случае $d$-подуровней), называется эффектом Яна — Теллера.

Необходимо также рассмотреть искажения октаэдрических структур, наблюдаемые для низкоспиновых конфигураций. Низкоспиновые $d^6$-системы подобны $d^3$-комплексам. Шесть электронов полностью заполняют $t_{2g}$-орбиты. Поскольку каждый из шести лигандов лежит в непосредственной близости от двух из этих орбит, искажения не происходит и наблюдается образование правильных октаэдрических структур. Низкоспиновые $d^8$-комплексы подобны $d^4$-системам. Последние два электрона попадают на одну $e_g$-орбиту и сильно взаимодействуют с лигандами, обращенными в сторону этой орбиты. Заметное искажение

заключается в том, что два лиганда значительно больше удалены от центрального иона, чем четыре других. Действительно, низкоспиновые $d^8$-комплексы почти все без исключения плоские квадратные. Искажения октаэдрических комплексов, вызываемые наличием $d$-электронов указаны в табл. 9.

*Таблица 9*

**Искажения октаэдрических структур, вызываемые наличием $d$-электронов**

| Система | Предсказанная структура | Примечания |
|---|---|---|
| Высокоспиновая: | | |
| $d^1$, $d^6$ | Тетрагональное искажение | Не наблюдалось |
| $d^2$, $d^7$ | То же | То же |
| $d^3$, $d^8$ | Нет искажения | Экспериментально подтверждено |
| $d^4$, $d^9$ | Сильное тетрагональное искажение | То же |
| $d^5$, $d^{10}$ | Нет искажения | » » |
| Низкоспиновая: | | |
| $d^6$ | То же | » » |
| $d^8$ | Сильное тетрагональное искажение | Комплекс в виде плоского квадрата |

Итак, были рассмотрены искажения октаэдрических структур, вызываемые наличием $d$-электронов. Комплексы металлов могут иметь и тетраэдрическую структуру; однако они менее распространены, чем октаэдрические и искаженные октаэдрические конфигурации. Если атом металла окружен четырьмя лигандами, то нужно ожидать тетраэдрическую структуру. Наличие $d$-электронов может вызвать искажение тетраэдра.

Нужно отметить два исключения. Как видно из предыдущего, четырехкоординационные низкоспиновые $d^8$-комплексы — плоские квадратные, как и четырехкоординационные $d^9$- и высокоспиновые $d^4$-комплексы. Комплексы металлов, содержащие 0,5 неспаренных и $10d$-электронов,

не вызывают искажений, как было отмечено ранее. Нахождение в октаэдрических комплексах электронов на орбитах, направленных между лигандами, не вызывает заметного искажения; таким образом, тетраэдрические $d^1$-, $d^2$-, $d^6$- и $d^7$-комплексы, по-видимому, являются неискаженными. В оставшихся тетраэдрических системах $d^3$, $d^4$, $d^8$ и $d^9$ проявляется заметный эффект Яна — Теллера. Однако примеров соединений этого типа имеется очень мало. Низкоспиновые тетраэдрические комплексы обсуждать не имеет смысла, так как примеров таких комплексов нет. Очевидно, расщепление кристаллическим полем ($\Delta_t$) в тетраэдрических комплексах слишком мало, чтобы вызвать спаривание электронов.

Несмотря на то что предсказать стереохимию комплексных ионов с известным координационным числом центрального атома можно довольно точно, значительно труднее предсказать координационное число центрального атома. Электростатическое притяжение отрицательно заряженных лигандов (или полярных молекул) к положительно заряженному иону металла является причиной высоких координационных чисел. Теории ковалентных связей предсказывают, что большее число связей, образованных атомом элемента, приводит к большей устойчивости образующегося соединения.

Тенденции образования комплексов с высокими координационными числами противодействуют стерические факторы и электростатическое (или принцип Паули) отталкивание между лигандами. Простой схемы для каких-либо предсказаний с учетом этих критериев не существует. Однако следует отметить, что переходные элементы первого ряда часто имеют координационное число шесть. Координационное число четыре наблюдается главным образом в комплексах, содержащих некоторые большие анионы, такие, как $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$ и $O^{2-}$ или объемистые нейтральные молекулы. Переходные элементы второго и третьего ряда проявляют такие высокие координационные числа, как восемь.

## 2. Изомерия комплексов металлов

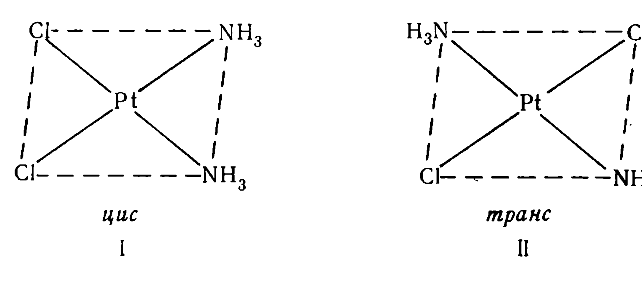
Молекулы или ионы, имеющие один и тот же химический состав, но различное строение, называются *изомерными*. Различие в строении молекул обычно сохраняется

и в растворе. Изомеры — это не просто различные кристаллические формы одного вещества, поэтому, например, ромбическая и моноклинная сера не изомеры. Комплексы металлов проявляют несколько различных типов изомерии: наиболее важные из них пространственная и оптическая. Другие типы изомерии тоже будут описаны, и для каждого из них будут приведены конкретные примеры. Необходимо заметить, что в основном изомерия обнаружена только для медленно реагирующих комплексов, так как быстро реагирующие часто стремятся образовывать только самые устойчивые изомеры (гл. VI).

## 3. Пространственная изомерия

В комплексах металлов лиганды могут занимать различные места вокруг центрального атома. Поскольку рассматриваемые лиганды обычно располагаются либо рядом (*цис*-положение), либо напротив (*транс*-положение), то этот тип изомерии часто называют *цис-транс-изомерией*. Он невозможен для комплексов с координационным числом 2 и 3, а также для тетраэдрических комплексов. В этих системах все координационные места смежные. *цис-транс*-Изомерия характерна для плоских квадратных и октаэдрических комплексов; в дальнейшем будут рассмотрены только эти два типа структур. Методы приготовления и реакции некоторых из этих соединений описаны в гл. IV.

Комплексы платины(II) очень устойчивы и медленно реагируют; среди них имеется большое число плоских квадратных пространственных изомеров. Наиболее изучены из них *цис*- и *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, I и II. Химия комплексов платины(II) широко изучена, особенно русскими химиками. Известно много *цис*- и *транс*-соединений

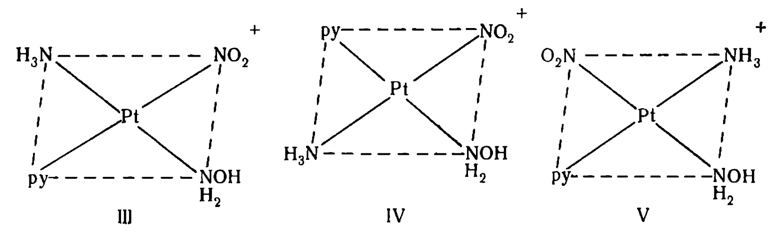



*цис*
I

*транс*
II

типа $[PtA_2X_2]$, $[PtABX_2]$ и $[PtA_2XY]$. (A и B — молекулы нейтральных лигандов: $NH_3$, py, $P(CH_3)_3$ и $S(CH_3)_2$; X и Y — лиганды-анионы: $Cl^-$, $Br^-$, $I^-$, $NO_2^-$ и $SCN^-$.) Изомеры можно легко различить, используя метод дифракции рентгеновских лучей. Другие методы определения структуры пространственных изомеров рассмотрены в разд. 9 гл. IV.

Известно несколько соединений платины(II), содержащих четыре различных лиганда [PtABCD]. Учитывая, что в *транс*-положении к A может находиться либо группа B, либо C, либо D, то, очевидно, для такого соединения должны быть три изомерные формы. Первым комплексом этого типа, полученным в трех изомерных формах, был катион $[PtNH_3(NH_2OH)pyNO_2]^+$, который имел структуры III, IV и V.




III IV V

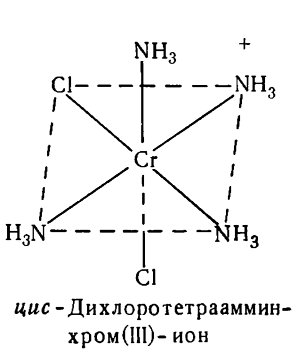
Чтобы изобразить строение отдельных изомеров, удобно заключать два *транс*-лиганда в угловые скобки (⟨ ⟩); например, [M ⟨AB⟩ ⟨CD⟩] означает, что A и B, как и C и D, находятся в *транс*-положении. Отдельные изомеры можно обозначить системой чисел (разд. 3 гл. I) или использовать приставку *транс*-, которая означает, что первые два лиганда в названии находятся в *транс*-положении друг к другу, а следовательно, и последние два являются также *транс*-лигандами.

Пространственная изомерия обнаружена и для плоских квадратных систем, содержащих несимметричные бидентатные лиганды $[M(AB)_2]$. Глицинат-ион $NH_2CH_2COO^-$ является как раз таким лигандом; он образует с платиной(II) *цис*- и *транс*-$[Pt(gly)_2]$, имеющие строение VI и VII. Координируемые атомы лиганда могут и не быть различными, нужно только, чтобы были разными обе половины хелатного кольца.

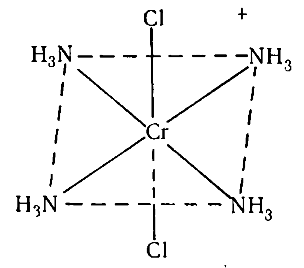
*цис*-Диглицинатоплатина(II)
VI

*транс*-Диглицинатоплатина(II)
VII

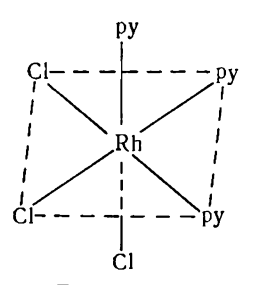
Пространственная изомерия в октаэдрических соединениях очень похожа на изомерию плоских квадратных комплексов. Самыми известными примерами октаэдрических пространственных изомеров являются фиолетовая



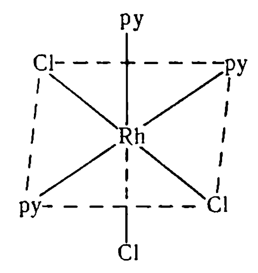

*цис*-Дихлоротетраамминхром(III)-ион
VIII




*транс*-Дихлоротетраамминхром(III)-ион
IX




*цис*-Трихлоротрипиридинродий(III)
X

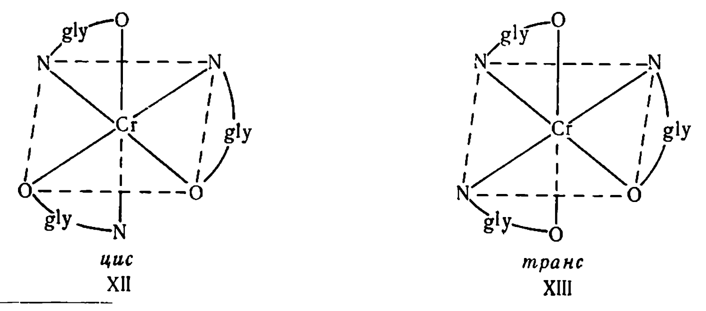



*транс*-Трихлоротрипиридинродий(III)
XI

6 Заказ № 177

(*цис*) и зеленая (*транс*) формы катионов дихлоротетраамминкобальта(III) и хрома(III), которые имеют строение VIII и IX. Получены и охарактеризованы сотни изомерных соединений типа $[MA_4X_2]$, $[M(AA)_2X_2]$, $[MA_4XY]$ и $[M(AA)_2XY]$, где M — Co(III), Cr(III), Rh(III), Ir(III), Pt(IV), Ru(II) и Os(II). Известны и несколько изомеров типа $[MA_3X_3]$; эти соединения могут образовать лишь два пространственных изомера. Например, изомеры $[Rh(py)_3Cl_3]$ имеют строение X и XI. Одинаковые группы могут находиться в углах одной из граней октаэдра (*цис*-изомер); если этого не происходит, то образуется *транс*-изомер. Самое большое число пространственных изомеров образуют комплексы типа [MABCDEF], в котором все лиганды разные. Такие соединения могут существовать в 15 различных пространственных формах (каждая форма будет также иметь оптический изомер, см. разд. 4). При желании студент может представить все возможные структуры. Препаративно удалось получить только одно соединение этого типа $[Pt(py)(NH_3)(NO_2)(Cl)(Br)(I)]$. Были получены три различные его формы, однако выделить все пятнадцать изомеров этого соединения не пытались.

Несимметричные бидентатные лиганды образуют пространственные изомеры так же, как это было описано ранее для плоских квадратных комплексов. Например, *цис*-*транс*-изомеры триглицинатохрома(III) имеют строение XII и XIII *. Кроме того, каждый из этих изомеров оптически активен, как это будет показано в следующем разделе.




*цис* XII          *транс* XIII

* На диаграммах для обозначения хелата удобно применять сокращения. В данном случае наличие хелатной группы показано кривой линией, на которой нанесено сокращенное обозначение лиганда. Указан также атом, связанный с атомом металла.

## 4. Оптическая изомерия

Теперь уже необходимо рассмотреть явление оптической изомерии. Ниже кратко описано это явление, а также приведено несколько примеров оптически активных комплексов металлов. Оптическая изомерия была открыта давно. Классические эксперименты, проведенные в 1848 г. Луи Пастером, одним из самых знаменитых ученых, показали, что натрийаммонийтартрат существует в двух различных формах, отличающихся формой кристаллов. Пастер смог их разделить вручную.

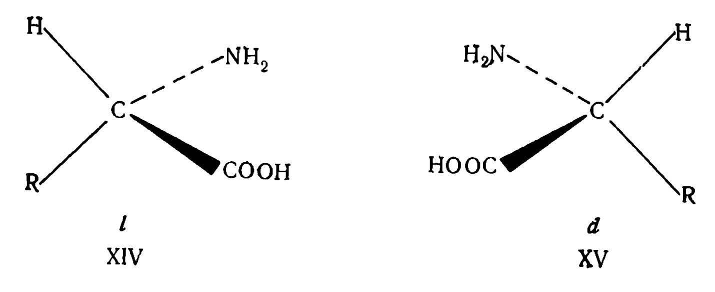
Водные растворы двух изомеров обладают способностью вращать плоскость поляризации света (поляризованный луч — луч света, колебания в котором происходят в одной плоскости) либо вправо, либо влево. Это свойство изомеров называют *оптической активностью*, а сами соединения — *оптическими изомерами*; одно из них назвали *правым* (*d* — *dextro*), а другое — *левым* (*l* — *levo*) изомерами. Степень вращения плоскости поляризации обоими изомерами одинакова, только *d*-изомер вращает ее слева направо, а *l*-изомер — справа налево. Следовательно, в растворе, содержащем оба изомера в равной концентрации, вращения плоскости поляризации, вызываемые этими изомерами, компенсируют друг друга. Такую смесь называют *рецематом*. Так как этот раствор не вращает плоскость поляризации света, он не активен.

Какое же свойство молекулы или иона делает их оптически активными? Теперь можно дать ответ — асимметрия (отсутствие симметрии). Симметрия оптических изомеров аналогична симметрии правой и левой рук, ног, перчаток или ботинок. Имеется и более тонкое различие в строении: относительные положения большого и остальных пальцев на каждой руке одно и то же, и все-таки обе руки различны — одна является зеркальным изображением другой. Аналогичное положение должно иметь место, если молекула или ион оптически активны. Чтобы молекула или ион были оптически активными, нужно, чтобы они не имели плоскости симметрии, т. е. чтобы нельзя было их разделить на две одинаковые половины. При попытке решить, будет ли данная структура оптически активной, можно использовать иной критерий: для этого необходимо

сравнить структуру с ее зеркальным изображением. Если структура и ее зеркальное изображение будут различны, то она будет оптически активной. *d*- и *l*-Изомеры данного соединения называют *энантиоморфными* или *энантиомерами*, что означает «противоположные формы». Вообще же они имеют одинаковые химические и физические свойства. Различие их заключается только в направлении вращения плоскости поляризации света. Это свойство позволило их открыть и различить. Для этой цели используют очень простой прибор — *поляриметр*.

Интересно отметить, что иногда физиологическое действие энантиомеров очень различно. Так, *l*-никотин, содержащийся в природном табаке, значительно более токсичен, нежели *d*-никотин, синтезированный в лаборатории. Их специфическое действие приписывают асимметричному расположению реакционноспособных групп в биологических системах. Так как энантиомеры очень похожи и обе формы вступают в химические реакции всегда в равных количествах, то для их разделения требуется специальная техника. Процесс разделения называется *рацемическим расщеплением*. Некоторые методы рацемического расщепления описаны в разд. 10 гл. IV. Часто чистый оптический изомер способен превратиться в рацемат; этот процесс назван *рацемизацией*.

Самым простым примером асимметричной молекулы является тетраэдрическая структура, в которой центральный атом окружен четырьмя разными атомами или группами. Среди органических соединений известно много молекул такого типа. Аминокислоты XIV и XV являются примером строения оптических изомеров. Тетраэдрические комплексы металлов обычно очень реак-



ционноспособны, поэтому их чрезвычайно трудно получить в изомерных формах. Первое сообщение о получении тетраэдрического комплекса металла с четырьмя различными лигандами было сделано в 1963 г., но его рацемическое расщепление пока не осуществлено. Однако комплексы, содержащие два несимметричных бидентатных лиганда, могут быть рацемически расщеплены на оптически активные формы. Оптически активные изомеры этого типа известны для комплексов Be(II), B(III) и Zn(II). Энантиомеры β-бензоилацетоната бериллия(II) имеют строение XVI и XVII. Надо отметить, что для оптической активности не требуется четырех различных групп вокруг централь-

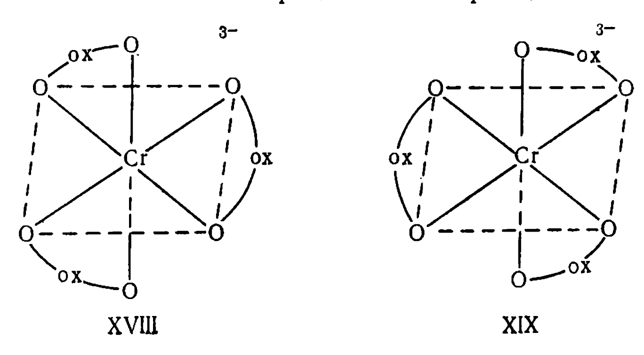
XVI XVII

ного атома; единственным требованием является различие молекулы и ее зеркального изображения.

Плоские квадратные комплексы очень редко оптически активны. В большинстве случаев (например, в комплексах типа [MABCD]) плоскость молекулы является и плоскостью симметрии.

В противоположность системам с координационным числом четыре шестикоординационные комплексы дают много примеров оптической изомерии; очень часто они встречаются среди соединений или ионов типа $[M(AA)_3]$, например оптические изомеры триоксалатного комплекса хрома(III), XVIII и XIX. Бидентатные лиганды обычно содержат атом углерода, но известны по крайней мере три оптически активных, чисто неорганических комплекса. Один из них был приготовлен Вернером для доказательства того, что оптическая активность этих систем обусловлена не атомом углерода. Чтобы это продемонстрировать, он использовал мостиковый комплекс XX,

в котором бидентатным лигандом служит дигидроксо-комплекс XXI. Возможность рацемического расщепления ком-




XVIII XIX

плексов типа $[M(AA)_3]$ на оптические изомеры явилась прекрасным доказательством их октаэдрической конфигурации. Ни тригональные призмы, ни плоские структуры не показали бы оптической активности (табл. 5).

$$\left( \mathrm{Co}\langle(\mathrm{OH})_2\rangle\mathrm{Co(NH_3)_4} \right)_3^{6+}$$

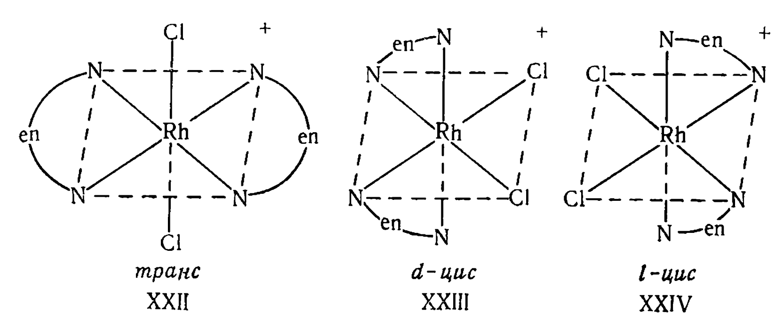
XX

$$\left[ (\mathrm{HO})_2\mathrm{Co(NH_3)_4} \right]^{+}$$

XXI

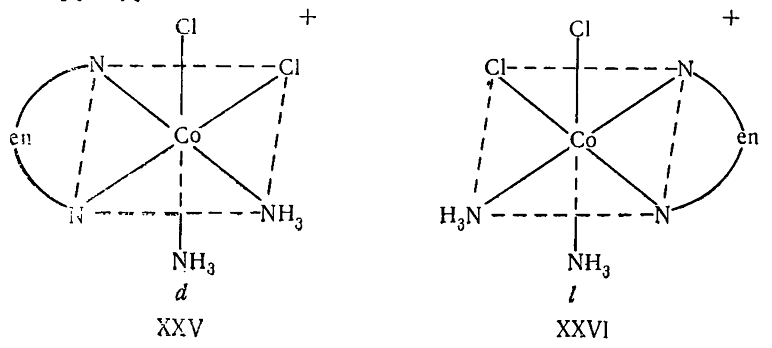
Другой часто встречающийся тип оптически активных комплексов имеет общую формулу $[M(AA)_2X_2]$. В этих системах важно отметить, что *транс*-изомеры имеют плоскость симметрии и не могут быть оптически активными. Таким образом, если комплекс оптически активен, то ему определенно можно приписать *цис*-структуру. Этот способ доказательства строения используют довольно часто; например, идентификация *цис*- и *транс*-изомеров новых комплексов дихлоро-*бис*-(этилендиамин)родий(III) [XXII, XXIII, XXIV] была проведена этим методом. Один из изомеров $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]^+$ может существовать в неодинаковых формах, одна из которых будет являться зер-

кальным изображением другой; эти формы были получены



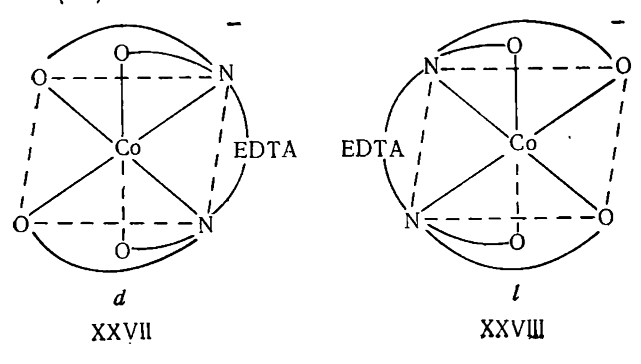

*транс* XXII *d-цис* XXIII *l-цис* XXIV

(XXV, XXVI) и применены для доказательства *цис-цис*-структуры комплекса.




*d* XXV *l* XXVI

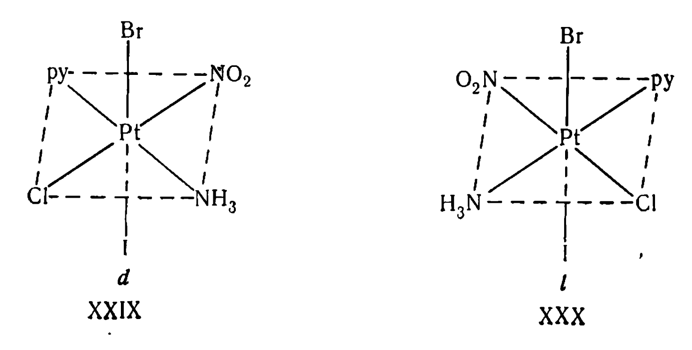
Известно много примеров этого типа и для комплексов платины(IV).




*d* XXVII *l* XXVIII

Полидентатные лиганды могут также вызывать оптическую изомерию в комплексах металлов. Один из многих таких комплексов — *d*- и *l*-[Co(EDTA)]$^-$ (XXVII и XXVIII).

Ни в одном из приведенных выше примеров оптическая активность не вызвана наличием шести различных лигандов вокруг центрального атома. В комплексе, содержащем шесть различных лигандов, центральный атом координирует их асимметрично; каждый из его пятнадцати пространственных изомеров рацемически расщеплялся бы на оптические изомеры. Таким образом, одна форма [Pt(py)($NH_3$)($NO_2$)(Cl)(Br)(I)] имеет оптические изомеры XXIX и XXX.




Однако рацемическое расщепление комплекса этого типа пока не осуществлено.

В заключение следовало бы заметить, что обозначение оптических изомеров *d* и *l* имеет смысл, только если известна длина волны использованного света. На рис. 24 ясно показано, что оптический изомер может вращать плоскость поляризации света вправо при одной длине волны и влево при другой. Наличие зеркального изображения для изомера обусловливает и зеркальную кривую. Графически выраженная зависимость оптического вращения от длины волны света называется *кривой вращательной дисперсии*. Она имеет большее значение и более полезна, чем данные просто об оптическом вращении для одной длины волны. Точную конфигурацию $(+)_{Na}$ — $[Co(en)_3]^{3+}$ определили, изучая дифракцию им рентгеновских лучей. Затем, применяя ее в качестве стандарта, можно было определить точ-

ные структуры других комплексов сравнением их кривых вращательной дисперсии.

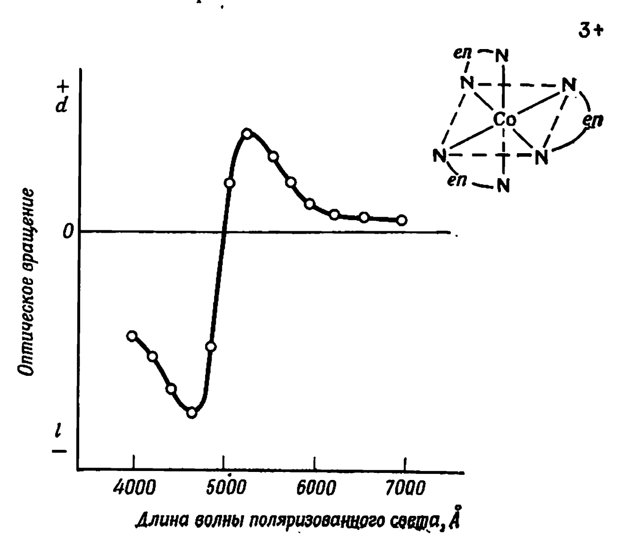



Рис. 24. Кривые вращательной дисперсии и структуры оптических изомеров $[Co(en)_3]^{3+}$.

## 5. Другие виды изомерии

Для координационных соединений известно, кроме пространственной и оптической, еще несколько других типов изомерии. Часто они встречаются только в этом классе соединений. Чтобы иллюстрировать каждый тип изомерии, ниже приведены конкретные примеры. В основном природа изомерии достаточно очевидна из примеров и не требует подробного обсуждения.

### *Координационная изомерия*

Для соединений, имеющих комплексные катионы и анионы, возможны координационные изомеры, когда в соединении имеют место две различные комбинации: $[MA_n][M'X_m]$ и $[M'A_n][MX_m]$. Некоторые примеры такой

изомерии приведены ниже:

$$[Co(NH_3)_6][Cr(C_2O_4)_3] \text{ и } [Cr(NH_3)_6][Co(C_2O_4)_3],$$

$$[Rh(en)_3][IrCl_6],\ [Rh(en)_2Cl_2][Ir(en)Cl_4] \text{ и } [Ir(en)_3][RhCl_6],$$

$$[Pt(II)(NH_3)_4][Pt(IV)Cl_6] \text{ и } [Pt(IV)(NH_3)_4Cl_2][Pt(II)Cl_4],$$

$$[Cr(NH_3)_6][Cr(NCS)_6] \text{ и } [Cr(NH_3)_4(NCS)_2][Cr(NH_3)_2(NCS)_4].$$

Особый вид координационной изомерии включает различное положение лиганда в мостиковом комплексе. Иногда его называют *координационной изомерией положения*. Конкретным примером являются следующие изомеры:

$$[(NH_3)_4Co\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}Co(NH_3)_2Cl_2]SO_4$$

и

$$[Cl(NH_3)_3Co\begin{matrix}\overset{H}{O}\\ \underset{H}{O}\end{matrix}Co(NH_3)_3Cl]SO_4$$

*Ионизационная изомерия*

Это название применяют для описания изомеров, которые дают в растворе различные ионы. Классическим примером является пурпурный комплекс $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ и красный $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$; эти комплексы в растворе при диссоциации образуют соответственно сульфат- и бромид-ионы. Ниже приведено два примера из большого числа изомеров этого типа:

$$[Co(en)_2(NCS)_2]Cl \text{ и } [Co(en)_2(NCS)Cl]NCS,$$

$$[Pt(NH_3)_3Br]NO_2 \text{ и } [Pt(NH_3)_3NO_2]Br.$$

Подобными этим соединениям являются изомеры, получающиеся заменой координированных групп молекулой воды при гидратации. Этот тип изомерии называют иног-

да *гидратной изомерией*. Наиболее хорошо известными примерами являются три соединения $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Cr(H_2O)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ и $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$; они содержат соответственно шесть, пять и четыре координированные молекулы воды. Эти изомеры заметно различаются по физическим и химическим свойствам. Известны также другие изомеры этого типа:

$$[Co(en)_2(H_2O)Cl]Cl_2 \text{ и } [Co(en)_2Cl_2]Cl \cdot H_2O,$$

$$[Cr(py)_2(H_2O)_2Cl_2]Cl \text{ и } [Cr(py)_2(H_2O)Cl_3] \cdot H_2O.$$

*Изомерия связей*

Изомерия связей может возникнуть в том случае, когда монодентатный лиганд имеет два разных атома, способных к координации. Связь между металлом и лигандом в одном изомере осуществляется через один атом лиганда, а в другом — через другой. Давно известно, что нитрит-ион в комплексах кобальта(III) может присоединяться либо через азот, Co — $NO_2$ (нитро), либо через кислород Co—ONO (нитрито). Нитрито-комплексы кобальта(III) неустойчивы и в результате перегруппировки образуют более стабильные нитро-изомеры. Недавно проведенными исследованиями было показано, что аналогичные изомеры можно получить для комплексов Rh(III), Ir(III) и Pt(IV). Приведенные ниже комплексы являются примерами такой изомерии:

$$[(NH_3)_5Co{-}NO_2]Cl_2 \text{ и } [(NH_3)_5Co{-}ONO]Cl_2,$$

$$[(NH_3)_2(py)_2Co({-}NO_2)_2]NO_3 \text{ и } [(NH_3)_2(py)_2Co({-}ONO)_2]NO_3,$$

$$[(NH_3)_5Ir{-}NO_2]Cl_2 \text{ и } [(NH_3)_5Ir{-}ONO]Cl_2.$$

Все лиганды, кроме $NO_2^-$, проставлены слева от атома металла, чтобы подчеркнуть, как нитрит-ион связан с атомом металла.

Большое число других лигандов потенциально способно образовать изомеры связей. Теоретически для этого требуется, чтобы лиганд имел два разных атома с неразделенными электронными парами. Таким образом тиоцианат-ион $:N:::C:\ddot{\underset{..}{S}}:^-$ может взаимодействовать с атомом металла либо через атом азота, M — NCS, либо через атом серы, M — SCN. Встречаются оба вида взаимодействия,

но в конкретной системе происходит образование либо одной, либо другой формы. Обычно первый ряд переходных элементов взаимодействует через азот, в то время как второй и третий ряды (в частности, платиновые металлы) взаимодействуют через серу. Совсем недавно удалось приготовить следующие изомеры этого типа:

$$[\{(C_6H_5)_3P\}_2Pd(-SCN)_2] \text{ и } [\{(C_6H_5)_3P\}_2Pd(-NCS)_2],$$
$$[(OC)_5Mn-SCN] \text{ и } [(OC)_5Mn-NCS].$$

Другие лиганды, способные образовать изомеры связи, приведены ниже:

$$:C{\equiv}O: \qquad :C{\equiv}N:^- \qquad [S_2O_3]^{2-}\ (\text{S}-\text{S}(O)_3) \qquad (H_2N)_2C{=}O$$

$$(H_2N)_2C{=}S \qquad (H_3C)_2S{=}O$$

В карбонилах металлов, как и в комплексных цианидах, металл связан всегда с углеродом.

### Упражнения

1. Предскажите геометрию следующих ионов:

$[Co(CN)_6]^{3-}$ (диамагнитный); $[NiF_6]^{4-}$ (два неспаренных электрона);

$[CrF_6]^{4-}$ (четыре неспаренных электрона); $[AuCl_4]^-$ (диамагнитный);

$[FeCl_4]^-$ (пять неспаренных электронов);

$[NiF_6]^{2-}$ (диамагнитный).

2. Напишите все возможные изомеры для следующих соединений:

| | |
|---|---|
| $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ | $[Be(gly)_2]$ |
| $[Rh(en)_2Br_2]^+$ | $[Pt(en)Br_2Cl_2]$ |
| $[Ir(C_2O_4)_2Cl_2]^{3-}$ | $[Co_2(NH_3)_6(OH)_2Cl_2]^{2+}$ |
| $[Cr(gly)_3]$ | $[Pt_2\{P(C_2H_5)_3\}_2Cl_4]$ |
| $[Pt(gly)_2]$ | $[Cr(EDTA)]^-$. |

3. а) Известно, что комплекс $[M(AB)_2]$ оптически активен. Как это доказать, исходя из структуры комплекса?

б) Известно, что комплекс $[M(AA)_2X_2]$ оптически активен. Как это доказать, исходя из структуры комплекса?

## ЛИТЕРАТУРА

См. ссылки, приведенные в конце гл. I.

Уэллс А., Строение неорганических веществ, ИЛ, Москва, 1948 (перевод первсго издания).

Wells A. F., Structural Inorganic Chemistry, 3d. ed., Oxford, Fair Lawn, N. Y., 1962.

Bailar J. C., Jr., The numbers and structures of isomers of hexacovalent complexes, J. Chem. Educ., **34**, 334 (1957).

# IV

## ПОЛУЧЕНИЕ И РЕАКЦИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Получение химических соединений всегда являлось наиболее важной частью химии. Исследования в химической промышленности направлены главным образом на синтез новых и полезных материалов. Получение новых соединений — прекрасный путь накопления знаний по химии. В гл. I описано, как синтез первых координационных соединений привел к развитию концепций и теорий, которые имеют в настоящее время большую ценность. Недавно полученный $XeF_4$ является другим примером синтеза, который привел к огромному числу исследований как в синтетической, так и в теоретической химии.

Для удобства координационные соединения металлов делят на две группы: 1) *вернеровские комплексы* и 2) *карбонилы металлов* и *металлоорганические соединения*. По этой классификации все комплексы, не имеющие связи металл — углерод, а также все цианиды металлов попадают в первую группу. Комплексы этой группы часто используют при качественном анализе ионов металлов. Вторая группа включает соединения, молекула которых содержит по крайней мере одну связь металл — углерод. В отличие от соединений первой группы, которые имеют обычные для солей свойства, члены второй группы в основном являются веществами с ковалентными связями. Так, они растворяются в неполярных растворителях и имеют сравнительно низкие температуры плавления и кипения. В этот класс включены карбонилы металлов и другие комплексы, имеющие связь металл — углерод, *металлоорганические соединения*, например $Hg(C_2H_5)_2$, $K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ и $Fe(C_5H_5)_2$.

Для получения комплексов металлов можно применять различные, но взаимосвязанные экспериментальные методы. Некоторые из них описаны ниже и для каждого даны конкретные примеры. Выбор метода зависит от рассматриваемой системы, и не все методы могут быть использованы для синтеза того или другого соединения. Найти реакцию, по которой можно получить нужное соединение с хорошим выходом,— только начало. Далее нужно найти подходящий способ выделения продукта из реакционной смеси. С этой целью для соединений первой группы обычно применяют кристаллизацию. Среди большого числа пригодных методик наиболее часто используют следующие:

1. Выпаривание растворителя и охлаждение концентрированной реакционной смеси в бане со льдом и солью. Добавление кристаллика получаемого соединения в качестве затравки и трение палочкой о внутреннюю стенку стакана ниже уровня жидкости часто помогают вызвать кристаллизацию.

2. Медленное добавление растворителя, смешивающегося с растворителем реакционной смеси, но не растворяющего соединение. Чтобы вызвать осаждение продукта из смеси растворителей, в которой он нерастворим, можно использовать охлаждение, трение палочкой, добавление затравки.

3. Если получаемый комплекс — катион, то его можно выделить добавлением соответствующего аниона, с которым он образует нерастворимую соль. Для осаждения анионного комплекса в реакционную смесь можно добавить подходящий катион.

Соединения второй группы иногда также можно выделить теми же методами. Кроме того, их можно собрать и очистить перегонкой, возгонкой и хроматографически.

## 1. Реакции замещения в водных растворах

Реакции замещения в водном растворе, несомненно, наиболее обычный способ синтеза комплексов металлов. Метод основан на реакции взаимодействия соли металла в водном растворе с координируемым агентом. Например, комплекс $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ легко можно получить действием

избытка $NH_3$ на водный раствор $CuSO_4$ (1). Координированные

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H_2O \quad (1)$$

Голубой Темно-синий

молекулы воды мгновенно замещаются молекулами аммиака при комнатной температуре, на что указывает изменение окраски раствора из голубой в темно-синюю. Темно-синяя соль выкристаллизовывается из реакционной смеси при добавлении этилового спирта.

Реакции замещения комплексов металлов могут протекать и довольно медленно, но для таких систем требуются более жесткие условия эксперимента. Чтобы получить $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$, концентрированный водный раствор $K_3[RhCl_6]$ и $K_2C_2O_4$ нужно кипятить в течение 2 *час*, а затем выпаривать, пока соединение не выкристаллизуется из раствора (2).

$$K_3[RhCl_6] + 3K_2C_2O_4 \xrightarrow[100^\circ]{H_2O,\ 2\ часа} K_3[Rh(C_2O_4)_3] + 6KCl. \quad (2)$$

Винно-красный Желтый

Можно также заместить более одного вида лигандов. Так, $[Co(en)_3]Cl_3$ можно приготовить по реакции (3).

Эта реакция при комнатной температуре идет очень медленно, поэтому ее ведут на водяной бане.

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + 3en \longrightarrow [Co(en)_3]Cl_3 + 5NH_3 \quad (3)$$

Красно-фиолетовый Оранжевый

Выше приведены примеры получения комплексов, содержащих только один вид лиганда. Такие комплексы, несомненно, легко получаются, так как можно взять избыток координируемого агента, чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования полностью замещенного комплекса. Теоретически можно получать и промежуточные, смешанные соединения, так как известно, что реакции замещения протекают ступенчато (разд. 1 гл. V). Практически, однако, часто очень трудно выделить нужное промежуточное соединение прямо из реакционной смеси. Варьированием концентрации лиганда было осуществлено несколько удачных синтезов промежуточных соединений. Комплекс $[Ni(phen)_2(H_2O)_2]Br_2$ можно выделить из реакционной

смеси, содержащей два эквивалента 1,10-фенантролина (phen) на один $NiBr_2$. Аналогично диамминэтилендиаминплатину(II) хлорид можно получить по реакциям (4) и (5). Реакция (4)

$$\underset{\text{Красный}}{K_2[PtCl_4]} + en \longrightarrow \underset{\text{Желтый}}{[Pt(en)Cl_2]} + 2KCl, \quad (4)$$

$$\underset{\text{Желтый}}{[Pt(en)Cl_2]} + 2NH_3 \longrightarrow \underset{\text{Бесцветный}}{[Pt(en)(NH_3)_2]Cl_2} \quad (5)$$

протекает в первую очередь, поскольку получающееся соединение имеет неионный характер и выделяется из водного раствора сразу после образования.

## 2. Реакции замещения в неводных растворах

Реакции в неводных растворах для приготовления комплексов металлов нашли широкое применение совсем недавно. Существуют две основные причины, почему иногда необходимы неводные растворители: 1) ион металла обладает большим сродством к воде; 2) лиганд не растворим в воде. Ионы Al(III), Fe(III), Cr(III) имеют большое сродство к воде и образуют сильные связи металл — кислород. Добавление основных лигандов к водным растворам ионов этих металлов обычно приводит к образованию желатинообразных осадков гидроокисей, а не комплекса, содержащего добавленный лиганд. Связи металл — кислород остаются неизменными, а связи кислород — водород рвутся, гидратированные ионы металлов ведут себя подобно кислотам по Льюису.

Реакция в водном растворе между солью хрома(III) и этилендиамином представлена уравнением (6). Если вместо

$$\underset{\text{Фиолетовый}}{[Cr(H_2O)_6]^{3+}} + 3en \xrightarrow{H_2O} \underset{\text{Зеленый}}{[Cr(H_2O)_3(OH)_3]}\downarrow + 3enH^+ \quad (6)$$

этого применить безводную соль хрома и неводный растворитель, реакция пройдет гладко с образованием комплекса $[Cr(en)_3]^{3+}$ (7). Несмотря на то что известно большое число аминных комплексов хрома(III), почти никогда

их не удавалось получить

$$\underset{\text{Пурпурный}}{CrCl_3} + 3en \xrightarrow{\text{Эфир}} \underset{\text{Желтый}}{[Cr(en)_3]Cl_3} \qquad (7)$$

проведением реакции непосредственно в водном растворе. В последнее время довольно широко в качестве растворителя применяют диметилформамид (DMF)—$(CH_3)_2NCHO$. Используя этот растворитель, можно с хорошим выходом получить *цис*-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ непосредственно по реакции (8)

$$\underset{\text{Серо-голубой}}{[Cr(DMF)_3Cl_3]} + 2en \xrightarrow{DMF} \underset{\text{Фиолетовый}}{цис\text{-}[Cr(en)_2Cl_2]Cl}. \qquad (8)$$

В некоторых случаях неводный растворитель требуется потому, что лиганд не растворим в воде. Часто оказывается достаточным растворить лиганд в смешивающемся с водой растворителе и затем добавить этот раствор к концентрированному водному раствору иона металла. Металлические комплексы дипиридила (bipy) и фенантролина (phen) обычно получают этим способом. Так, при добавлении спиртового раствора дипиридила к водному раствору $FeCl_2$ легко образуется комплекс $[Fe(bipy)_3]Cl_2$

$$\underset{\text{Бесцветный}}{[Fe(H_2O)_6]^{2+}} + 3bipy \xrightarrow{H_2O-C_2H_5OH} \underset{\text{Интенсивно-красный}}{[Fe(bipy)_3]^{2+}} + 6H_2O. \qquad (9)$$

### 3. Реакции замещения в отсутствие растворителя

Для получения комплексов металлов можно использовать и прямую реакцию между безводной солью и жидким лигандом. Во многих случаях жидкий лиганд, взятый в большом избытке, служит также и растворителем для реакционной смеси. Метод применим для синтеза амминов металлов, получающихся при добавлении соли металла к жидкому аммиаку с последующим выпариванием и высушиванием. Выпаривание легко проходит при комнатной температуре, так как аммиак кипит при —33°. Полученный сухой остаток представляет собой в основном аммин металла. Например, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ можно получить этим

способом по реакции (10). Обычно этот метод не используют, потому что водный раствор аммиака более удобен в употреблении и дает аналогичный результат. Однако в некоторых случаях, например, при получении $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$ необходимо применять жидкий аммиак, чтобы избежать образования $Cr(OH)_3$ [см. уравнение (6)].

$$\underset{\text{Желтый}}{NiCl_2} + 6NH_3\,(\text{жидк.}) \longrightarrow \underset{\text{Фиолетовый}}{[Ni(NH_3)_6]Cl_2} \qquad (10)$$

Для приготовления $[Pt(en)_2]Cl_2$ или $[Pt(en)_3]Cl_4$ используют прямую реакцию между этилендиамином и соответствующими солями, $PtCl_2$ и $PtCl_4$. Синтез осуществляют медленным добавлением твердых солей платины к жидкому этилендиамину. Реакция сопровождается сильным выделением теплоты, аналогичным выделению теплоты, происходящему при добавлении сильной кислоты к сильному основанию. В разд. 1 гл. II сказано, что в соответствии с определением Льюиса понятий «кислота» и «основание» образование координационных соединений можно отнести к кислотно-основной реакции. В рассматриваемом случае ионы платины являются кислотами, а этилендиамин — основанием. Недавно было приготовлено и охарактеризовано большое число комплексов диметилсульфоксида. Для приготовления некоторых из них был применен прямой синтез без добавления растворителя (11).

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{Co(ClO_4)_2} + 6(CH_3)_2SO \longrightarrow \underset{\text{Бледно-розовый}}{[Co\{(CH_3)_2SO\}_6](ClO_4)_2}. \qquad (11)$$

## 4. Термическая диссоциация твердых комплексов

Термическая диссоциация сводится к реакции замещения в твердом состоянии. При несколько повышенной температуре координированные летучие лиганды удаляются, и их место в координационной сфере занимают анионы комплексного происхождения. Хорошо известным, но, может быть, редко рассматриваемым таким образом примером является потеря воды при нагревании $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Из голубого гидрата возникает почти белый безводный сульфат по реакции (12). Замена лигандов воды на суль-

фат-ион обусловливает изменение цвета. Гидратирован-

$$[Cu(H_2O)_4]SO_4 \cdot H_2O \xrightarrow{\Delta} [CuSO_4] + 5H_2O\uparrow \qquad (12)$$

Голубой — Бесцветный

ный ион меди(II) поглощает свет в видимой части спектра вблизи инфракрасной области, что и определяет его голубой цвет. Так как расщепление кристаллическим полем сульфат-иона меньше, чем молекул воды, ион меди(II), окруженный сульфат-ионами, поглощает свет при большей длине волны. Поэтому безводный сульфат меди поглощает в инфракрасной области спектра и не поглощает в видимой, а следовательно, соединение не окрашено. Бесцветные чернила, описанные на стр. 10, являются примером реакции в твердом состоянии.

При высоких температурах координированные молекулы воды часто могут удаляться из аквоамминных комплексов металлов. Иногда удобно использовать это свойство для приготовления галогеноамминных комплексов (13)

$$[Rh(NH_3)_5H_2O]I_3 \xrightarrow{100^\circ} [Rh(NH_3)_5I]I_2 + H_2O\uparrow. \qquad (13)$$

Бесцветный — Желтый

Подобно тому как вода может отщепляться от твердых акво-комплексов, так и из амминов металлов иногда можно удалить аммиак и амины. Этот способ используют для приготовления ацидоамминов металлов *. Это общий метод синтеза соединений типа *транс*-$[PtA_2X_2]$. Самым обычным примером является получение *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, сопровождающееся выделением аммиака (14).

$$[Pt(NH_3)_4]Cl_2 \xrightarrow{250^\circ} \textit{транс}\text{-}[Pt(NH_3)_2Cl_2] + 2NH_3\uparrow. \qquad (14)$$

Белый — Желтый

Соответствующая реакция для аналогичных пиридиновых систем протекает при температуре, приблизительно на сто градусов более низкой. Наилучшим методом синтеза *транс*-$[Cr(en)_2(NCS)_2]NCS$ является удаление этилендиа-

* Термин «ацидо» используют для обозначения анионного характера лигандов. Аналогично термин «аммин» указывает на принадлежность к общему классу соединений, в который входит не только аммиак, но и другие амины. Так, $[Co(NH_3)_4Br_2]^+$, $[Cr(en)(C_2O_4)_2]^-$ и $[Pt(py)_2(NO_2)_2]$ — примеры ацидоамминных комплексов.

мина из твердого $[Cr(en)_3](NCS)_3$ (15).

$$\underset{\text{Желтый}}{[Cr(en)_3](NCS)_3} \xrightarrow[NH_4SCN]{130^\circ} \underset{\text{Оранжевый}}{\textit{транс-}[Cr(en)_2(NCS)_2]NCS} + en\uparrow. \quad (15)$$

Эта реакция протекает легче, если исходное вещество содержит небольшое количество роданида аммония. Такого типа термические реакции не всегда приводят к образованию *транс*-изомера. Так, если нагревать $[Cr(en)_3]Cl_3$ до 210°, то получается *цис*-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ изомер. Но пока еще не ясно, почему некоторые соли хрома дают пространственные изомеры, а не разлагаются термически.

## 5. Реакции окисления — восстановления

Получение многих комплексов металлов часто сопровождается реакцией окисления — восстановления. Для сотен приготовленных комплексов кобальта(III) исходным продуктом почти всегда служила какая-либо соль кобальта(II), так как обычная степень окисления кобальта в его простых солях равна 2. Соединения кобальта со степенью окисления 3 устойчивы, только если кобальт координирует какие-либо лиганды (разд. 2 гл. V). Кроме того, удобно исходить из солей кобальта(II) потому, что комплексы Co(II) претерпевают реакции замещения очень быстро, в то время как реакции комплексов Co(III) идут очень медленно (разд. 4 гл. VI). Таким образом, получение комплексов Co(III) осуществляют через быстро идущую реакцию между кобальтом(II) и лигандом с образованием комплекса кобальта(II), который затем окисляют в соответствующий комплекс Co (III). Полагают, что, например, реакция (16) предусматривает первоначально образование $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (17) с последующим его окислением (18).

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{4[Co(H_2O)_6]Cl_2} + 4NH_4Cl + 20\,NH_3 + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Оранжевый}}{4[Co(NH_3)_6]Cl_3} + 26H_2O, \quad (16)$$

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{[Co(H_2O)_6]Cl_2} + 6NH_3 \longrightarrow \underset{\text{Розовый}}{[Co(NH_3)_6]Cl_2} + 6H_2O, \quad (17)$$

$$\underset{\text{Розовый}}{4[Co(NH_3)_6]Cl_2} + 4NH_4Cl + O_2 \longrightarrow \underset{\text{Оранжевый}}{4[Co(NH_3)_6]Cl_3} + 4NH_3 + 2H_2O. \quad (18)$$

Несмотря на то что кислород воздуха обычно применяют для получения комплексов Co(III), могут быть использованы и другие окислители. Многие из них в состоянии окислить Co(II) в Co(III) в присутствии подходящих лигандов; однако не все они удобны для применения. Такие окислители, как перманганат калия и бихромат калия, вводят в реакционную смесь ионы, трудно отделимые от продуктов реакции. Другие же окислители, например кислород и перекись водорода, не вводят в реакционную смесь посторонних ионов металлов. Подходящими окислителями являются также те, продукты восстановления которых не растворимы в воде и их можно отделить фильтрованием. Примерами являются $PbO_2$, который восстанавливается до $Pb^{2+}$, отделяемый в виде нерастворимого $PbCl_2$, и $SeO_2$, который дает при восстановлении нерастворимый селен.

Интересно отметить, что продукт реакции иногда может зависеть от использованного окислителя. Так, если окислять $[Co(EDTA)]^{2-}$ ионом $[Fe(CN)_6]^{3-}$, то получится $[Co(EDTA)]^{-}$; если же в качестве окислителя использовать $Br_2$, то продуктом реакции является $[Co(EDTA)Br]^{2-}$. Различие возникает от того, что первая реакция осуществляется переносом электронов от восстановителя к окислителю (19). Полагают, что вторая реакция предусматривает прямое взаимодействие кобальта с бромом и восстановление брома (20).

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{[Co(EDTA)]^{2-}} + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow \underset{\text{Фиолетовый}}{[Co(EDTA)]^{-}} + [Fe(CN)_6]^{4-} \quad (19)$$

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{[Co(EDTA)]^{2-}} + Br_2 \longrightarrow [(EDTA)Co \cdots Br_2]^{2-} \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \underset{\text{Розовый}}{[(EDTA)Co-Br]^{2-}} + Br. \quad (20)$$

Более подробное обсуждение реакций окисления — восстановления комплексов металлов см. в разд. 8 гл. VI.

Реже используют приготовление комплексов восстановлением иона металла до более низкой степени окисления. Причина этого заключается в том, что получающиеся соединения часто настолько чувствительны к окислению, что их приходится содержать в инертной, свободной от

влаги и кислорода атмосфере. Однако со специальными предосторожностями можно приготовить много интересных комплексов, в которых центральный ион металла имеет необычно низкую степень окисления. Для этой цели обычно восстановление ведут в жидком аммиаке, что иллюстрируется реакцией (21). Степень окисления никеля

$$\underset{\text{Желтый}}{K_2[Ni(CN)_4]} + 2K \xrightarrow[\text{аммиак}]{\text{Жидкий}} \underset{\text{Желтый}}{K_4[Ni(CN)_4]} \qquad (21)$$

в продукте реакции равна нулю. Соединение легко окисляется на воздухе и взаимодействует с водой с выделением водорода. В некоторых случаях можно восстановить центральный атом металла в комплексе до состояния с отрицательной степенью окисления. Так, железо в комплексе $K_2[Fe(CO)_4)]$, полученном по реакции (22), имеет степень окисления 2

$$\underset{\text{Желтый}}{Fe(CO)_5} + 4KOH \longrightarrow \underset{\text{Бесцветный}}{K_2[Fe(CO)_4]} + K_2CO_3 + 2H_2O. \qquad (22)$$

Эта соль устойчива в щелочных водных растворах, но очень чувствительна к кислороду воздуха. Другим примером комплекса, содержащего атом металла с отрицательной степенью окисления, является $[V(bipy)_3]^-$, который приготовлен восстановлением $[V(bipy)_3]^{3+}$. Интересно отметить, что во всех соединениях с необычно низкой степенью окисления ЭАН (разд. 2 гл. II) атома металла равен порядковому номеру ближайшего инертного газа.

## 6. Катализ

В системах с медленно протекающими реакциями часто для приготовления нужных координационных соединений необходимо повышать температуру и увеличивать длительность реакции; кроме того, для повышения скорости реакции можно применить катализатор. Существует несколько примеров удачного использования катализа для получения комплексов. Напомним, что имеется два вида катализа: *гетерогенный катализ* — когда катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, и *гомогенный катализ* — когда они находятся в одной

фазе. Ниже приведены примеры использования гетерогенного и гомогенного катализа для синтеза комплексов металлов.

Самым известным методом гетерогенного катализа в таких системах является получение $[Co(NH_3)_6]Cl_3$. В настоящее время найдено, что реакции кобальта(III) катализируют некоторые твердые добавки, например древесный уголь. Водный раствор $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ при кипячении в течение нескольких часов не изменяет своего желто-оранжевого цвета, что указывает на отсутствие реакции. При добавлении к раствору древесного угля вскоре появляется красная окраска, обусловленная наличием ионов $[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+}$. Продолжительное кипячение вызывает полное разрушение комплекса и осаждение гидроокиси кобальта(II).

Быстрое разложение $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ в воде, содержащей древесный уголь, наводит на мысль, что это соединение можно быстро получить, если в реакционную смесь добавить древесный уголь и избыток аммиака. И действительно, окисление воздухом реакционной смеси, состоящей из водного раствора хлорида кобальта(II), избытка аммиака и хлорида аммония, и последующая обработка избытком соляной кислоты приводят в значительной степени к образованию $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ (23). При тех же условиях в при-

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{[Co(H_2O)_6]Cl_2} \xrightarrow[NH_4Cl]{NH_3-H_2O-O_2} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{Пурпурный}}{[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2} \quad (23)$$

сутствии древесного угля получается почти исключительно

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{[Co(H_2O)_6]Cl_2} \xrightarrow[NH_4Cl-\text{древесный уголь}]{NH_3-H_2O-O_2} \xrightarrow{HCl} \underset{\text{Оранжевый}}{[Co(NH_3)_6]Cl_3}. \quad (24)$$

$[Co(NH_3)_6]Cl_3$ (24). Взаимодействие солей кобальта(II) с избытком аммиака (25) приводит главным образом к образованию гексааммина кобальта(II).

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} \rightleftarrows [Co(NH_3)(H_2O)_5]^{2+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Co(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+} \rightleftarrows$$
$$\rightleftarrows [Co(NH_3)_5(H_2O)]^{2+} \rightleftarrows [Co(NH_3)_6]^{2+}. \quad (25)$$

Так как катализатор не может изменить состояние равновесия Co(II)—$NH_3$, то возникает вопрос, почему в отсутствие древесного угля продуктом окисления не является гексаммин (23). Объяснение можно дать на основании современных представлений о механизме реакций в этих системах. Оказывается, что для окисления комплексов требуется образование активных мостиковых промежуточных соединений и перенос электронов по мостиковым группам (разд. 8 гл. VI). Окисление воздухом $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ проходит через такие промежуточные соединения: молекула кислорода может соединяться с двумя реакционноспособными катионами $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ с образованием перекисных мостиковых соединений кобальта(II) (26)

$$2[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 \longrightarrow [(NH_3)_5Co-O-O-Co(NH_3)_5]^{4+} + 2NH_3. \quad (26)$$

Оранжевый Бледно-розовый

Мостиковые соединения такого типа известны. Для образования $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ необходимо, чтобы это мостиковое соединение прореагировало с аммиаком; гексааммин Co(III) можно получить и реакцией аммиака с $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$, возникающим при разрыве связи O — O в мостиковом соединении (26). В любом случае реакция с аммиаком должна протекать очень медленно, однако в присутствии древесного угля она проходит значительно быстрее (27).

$$[Co(NH_3)_5OH]^{2+} \xrightarrow{NH_3} \begin{cases} \xrightarrow{\text{Очень медленно}} \\ \xrightarrow{\text{C, быстро}} \end{cases} [Co(NH_3)_6]^{3+} \quad (27)$$

Светло-розовый Оранжевый

В отсутствие катализатора скорость взаимодействия настолько мала, что практически реакция не идет. В этом случае получается продукт $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$, по-видимому, образуется по реакции HCl с $[(NH_3)_5Co-O-O-$ $-Co(NH_3)_5]^{4+}$ (28).

$$[(NH_3)_5Co-O-O-Co(NH_3)_5]^{4+} \xrightarrow{HCl} [(NH_3)_5Co-OH_2]^{3+} \xrightarrow{HCl}$$

Бледно-розовый Бледно-розовый

$$\xrightarrow{HCl} [Co(NH_3)_5Cl]^{2+}. \quad (28)$$

Пурпурный

Недавно обнаружен и изучен гомогенный катализ в случае реакций некоторых комплексов платины(IV). Такие комплексы обычно реагируют чрезвычайно медленно, но в присутствии небольшого количества платины(II) реакции идут легко, и нет нужды в жестких экспериментальных условиях. Катализ платиной(II) был успешно применен для синтеза новых соединений платины(IV) и комплексов, ранее полученных другими методами. Комплексы типа *транс*-$[PtA_4X_2]^{2+}$ обычно получали окислением $[PtA_4]^{2+}$ при помощи $X_2$.

Теперь найден другой пригодный для этой цели метод — взаимодействие *транс*-$[PtA_4Y_2]^{2+}$ с избытком $X^-$ в присутствии катализатора $[PtA_4]^{2+}$. В качестве примера можно привести реакцию между *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ и $Br^-$ в присутствии $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ (29). Этот метод получения *транс*-$[Pt(NH_3)_4Br_2]^{2+}$ не имеет преимуществ по сравнению

$$\underset{\text{Желтый}}{\textit{транс}\text{-}[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}} + 2Br^- \xrightarrow{[Pt(NH_3)_4]^{2+}} \underset{\text{Оранжевый}}{\textit{транс}\text{-}[Pt(NH_3)_4Br_2]^{2+}} + 2Cl^- \qquad (29)$$

с окислением $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ бромом. Однако аналогичный тиоцианатный комплекс, *транс*-$[Pt(NH_3)_4(SCN)_2]^{2+}$ не был получен, пока не стало известно катализирующее действие платины(II).

$$\underset{\text{Желтый}}{\textit{транс}\text{-}[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}} + 2SCN^- \xrightarrow{[Pt(NH_3)_4]^{2+}} \underset{\text{Оранжевый}}{\textit{транс}\text{-}[Pt(NH_3)_4(SCN)_2]^{2+}} + 2Cl^-. \qquad (30)$$

Полагают, что механизм катализирующего действия Pt(II) в этих системах заключается в образовании активных мостиковых комплексов и в реакции восстановления с участием двух электронов. Этот процесс представлен на схеме реакциями (31) — (34). Катализатор $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ в реакции (31) слабо взаимодействует с $Br^-$, присутствующим в большом избытке. Обратимся к объяснению в разд. 1 гл. III о координировании пятой и шестой групп, лежащих

выше и ниже плоскости квадрата в четырехкоординационном плоском комплексе.

$$\left[\overset{(NH_3)_4}{Pt}\right]^{2+} + Br^- \rightleftarrows \left[\overset{(NH_3)_4}{Pt{-}Br}\right]^{+}, \quad (31)$$

$$\left[Cl{-}\overset{(NH_3)_4}{Pt}{-}Cl\right]^{2+} + \left[\overset{(NH_3)_4}{Pt{-}Br}\right]^{+} \rightleftarrows \left[Cl{-}\overset{(NH_3)_4}{Pt}{-}Cl{-}\overset{(NH_3)_4}{Pt}{-}Br\right]^{3+} \quad (32)$$

$$\left[Cl{-}\overset{(NH_3)_4}{Pt}{-}Cl{-}\overset{(NH_3)_4}{Pt}{-}Br\right]^{3+} \rightleftarrows \left[Cl{-}\overset{(NH_3)_4}{Pt}\right]^{+} + \left[Cl{-}\overset{(NH_3)_4}{Pt}{-}Br\right]^{2+} \quad (33)$$

$$\left[Cl{-}\overset{(NH_3)_4}{Pt}\right]^{+} \rightleftarrows \left[\overset{(NH_3)_4}{Pt}\right]^{2+} + Cl^- \quad (34)$$

Уравнение (32) описывает образование мостикового комплекса между платиной(II) и платиной(IV). Перенос двух электронов от платины(II) к платине (IV) через мостиковый атом хлора приводит к тому, что платина(II) становится платиной(IV). Так как новое соединение Pt(IV) содержит бромид-ион, то по реакции получается *транс*-$[Pt(NH_3)_4BrCl]^{2+}$. Читатель может повторить эту процедуру и аналогичным способом прийти к образованию *транс*-$[Pt(NH_3)_4Br_2]^{2+}$. Следует также отметить, что катализатор $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ регенерируется по реакциям (33) и (34). Этот метод требует, чтобы произошел обмен соединений Pt(II) и Pt(IV). Такой обмен действительно был обнаружен при помощи радиоактивного изотопа платины.

## 7. Реакции замещения без разрыва связи металл — лиганд

Найдено, что образование некоторых комплексов происходит без разрыва связи металл — лиганд. При получении солей $[Co(NH_3)_5OH_2]^{3+}$ из $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ выделяющаяся при реакции двуокись углерода образуется при разрыве связи углерод — кислород, а связь металл — кислород (35) остается неповрежденной.

Это было подтверждено проведением реакции в воде, меченой $^{18}O$. Оба продукта содержали кислород с нормальным

$$[(NH_3)_5Co{-}O \,\vdots\, CO_2]^+ + 2H^+ \longrightarrow [(NH_3)_5Co{-}OH_2]^{3+} + CO_2. \quad (35)$$

Бледно-розовый — Бледно-розовый

изотопным составом. Это свидетельствует о том, что растворитель — вода не участвует в реакции, и, следовательно, кислород поставляют реагирующие вещества. Простым, но не решающим доказательством сохранения связи Co — O является тот факт, что реакция протекает полностью сразу же после подкисления карбонатного комплекса. Так как известно, что реакции с разрывом связи Co — O для большинства соединений идут очень медленно, то быстрое течение реакции в этом случае заставляет предположить другой механизм.

Реакции типа (35) довольно распространены; они были применены для получения акво-комплексов из соответствующих карбонатных комплексов. Аналогичным образом могут реагировать такие системы, как $[(NH_3)_5Co-OSO_2]^+$ и $[(NH_3)_5Co-ONO]^{2+}$, с образованием $[(NH_3)_5Co-OH_2]^{3+}$ и выделением соответственно $SO_2$ и NO. Можно ожидать и течение обратных реакций (36).

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{[(NH_3)_5Co-{}^{18}OH]^{2+}} + N_2O_3 \longrightarrow \underset{\text{Бледно-розовый}}{[(NH_3)_5Co-{}^{18}ONO]^{2+}} + HNO_2. \quad (36)$$

Такие реакции были детально изучены, и установлено, что они проходят без разрыва связи Co — O. Лучшим доказательством сохранения этой связи явился экспериментальный факт, полученный при исследовании с меченым кислородом; $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$ был помечен $^{18}O$, и оказалось, что конечный продукт $[(NH_3)_5Co-{}^{18}ONO]^{2+}$ содержал 99,4% изотопа $^{18}O$, первоначально присутствующего в исходном веществе. Естественно предположить, что все реакции гидроксо-комплексов с другими кислотными окислами, такими, как $CO_2$ и $SO_2$, будут протекать аналогично. Так, комплекс $[Co(NH_3)_5CO_3]^+$ можно получить взаимодействием $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$ с $CO_2$.

Без разрыва связи металл — лиганд протекает большое число других реакций. По этому типу идут реакции превращения азотсодержащих лигандов в аммиак, например путем окисления роданид-иона (37) и восстановления нитрит-иона (38), причем координированные лиганды часто сохраняют характерные для них химические свойства. Так, $PCl_3$,

$$\underset{\text{Оранжевый}}{[(NH_3)_5Co-NCS]^{2+}} \xrightarrow[H_2O]{H_2O_2} \underset{\text{Оранжевый}}{[(NH_3)_5Co-NH_3]^{3+}}, \quad (37)$$

$$[(NH_3)_3Pt-NO_2]^+ \xrightarrow[HCl-H_2O]{Zn} [(NH_3)_3Pt-NH_3]^{2+} \quad (38)$$

Белый Белый

выполняя функции лиганда, в то же время может подвергаться гидролизу (39) и фторированию (40).

$$[Cl_2Pt(PCl_3)_2]+6H_2O \longrightarrow [Cl_2Pt\{P(OH)_3\}_2]+6HCl, \quad (39)$$

Желтый Желтый

$$[Cl_2Pt(PCl_3)_2]+2SbF_3 \longrightarrow [Cl_2Pt(PF_3)_2]+2SbCl_3. \quad (40)$$

Желтый Бесцветный

К числу очень интересных реакций относятся реакции присоединения или замещения органических молекул, координированных ионами металлов. Так, ацетилацетон (acac) (41) образует со многими металлами очень прочные хелатные

$$H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{H_2}{C}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3 \rightleftarrows H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{C}=\overset{\overset{H}{\overset{O}{|}}}{C}-CH_3 \rightleftarrows$$

$$\rightleftarrows H_3C-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\overset{H}{C}=\overset{\overset{O^-}{|}}{C}-CH_3+H^+ \quad (41)$$

соединения. Оба комплекса $[Cr(acac)_3]$ и $[Co(acac)_3]$ устойчивы (равновесие $[M(H_2O)_6^{3+} + 3acac \rightleftarrows [M(acac)_3 + 6H_2O$ сдвинуто далеко вправо) и кинетически инертны (обмен acac в $[M(acac)_3] + acac^* \rightleftarrows [M(acac)_2(acac^*)] + acac$ идет очень медленно). Однако комплекс $[Cr(acac)_3]$ быстро взаимодействует с бромом в ледяной уксусной кислоте с образованием хелата хрома, в котором атомы водорода в каждом ацетилацетоновом кольце заменены на атомы брома (42).

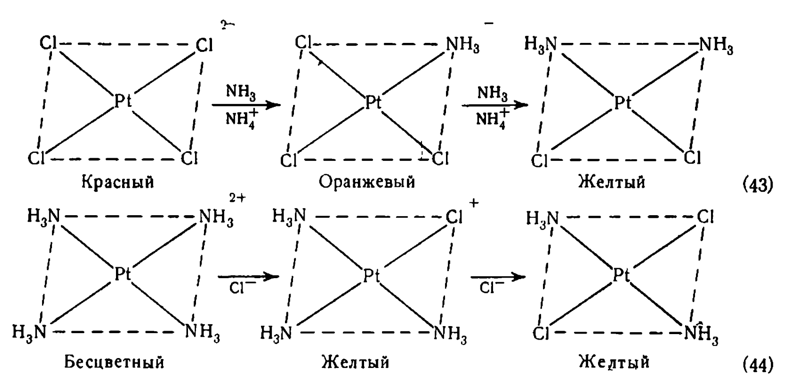
$$\left(Cr\begin{matrix}O=C(CH_3)\\ \quad CH\\ O-C(CH_3)\end{matrix}\right)_3 + 3Br_2 \longrightarrow \left(Cr\begin{matrix}O=C(CH_3)\\ \quad CBr\\ O-C(CH_3)\end{matrix}\right)_3 + 3HBr \quad (42)$$

Фиолетовый Коричневый

Подобным же образом были приготовлены иодо- и нитросоединения, а также аналогичные производные других металлов.

## 8. *транс*-Влияние

Систематические исследования, проведенные русскими учеными, положили начало получению плоских квадратных комплексов платины(II); они нашли, что некоторые лиганды в комплексе облегчают замещение групп, расположенных против них в плоскости (в *транс*-положении). О лигандах, вызывающих подвижность группы в *транс*-положении, говорят, что они оказывают *транс*-влияние. Классическим примером является получение изомерных комплексов дихлородиамминплатины(II) (43, 44).




При возможности выбора лиганда для замещения в соответствии с уравнениями (43) и (44) на аммиак предпочтительно замещается та группа, которая находится в *транс*-положении к $Cl^-$. Поэтому говорят, что $Cl^-$ оказывает большее *транс*-влияние, чем $NH_3$.

Сведения о способности лигандов к *транс*-влиянию можно использовать для синтеза конкретных соединений. В соответствии с реакцией, приведенной на рис. 25, можно приготовить три изомера $[Pt(CH_3NH_2)(NH_3)(NO_2)Cl]$. Возможность и успех этого синтеза обусловлены различной силой *транс*-влияния лигандов: $NO_2^- > Cl^- > NH_3 \sim \sim CH_3NH_2$. Однако эта информация сама по себе еще не позволяет предположить ход реакции. Здесь должен быть

принят во внимание иной фактор, а именно устойчивость различных связей платина — лиганд. *транс*-Влиянием объясняются результаты синтеза в ступенях (а, в, е), но относительную легкость замещения атомов хлора, координированных платиной(II), объясняют ступени (б, г и д).

$\xrightarrow[а]{NH_3}$ $\xrightarrow[б]{CH_3NH_2}$

$\xrightarrow[в]{CH_3NH_2}$ $\xrightarrow[г]{NH_3}$

$\xrightarrow[д]{CH_3NH_2}$ $\xrightarrow[е]{Cl^-}$

Рис. 25. Схема приготовления трех изомеров $[Pt(CH_3NH_2)(NH_3)(NO_2)Cl]$.

В результате более широкого изучения было установлено, что *транс*-влияние лигандов уменьшается в ряду:

$$CN^- \sim CO \sim C_2H_4 > PH_3 \sim SH_2 > NO_2^- >$$
$$> I^- > Br^- > Cl^- > NH_3 \sim py > OH^- > H_2O.$$

Эти сведения используют теперь для направленного синтеза соединений Pt(II) или для предсказания их кинетического поведения. Исследования показали, что явление *транс*-влияния для комплексов других металлов не имеет такого значения, как для комплексов Pt(II).

## 9. Синтез *цис-транс*-изомеров

Для получения *цис*- и *транс*-изомеров существует два метода: первый — получение смеси изомеров и последующее их разделение и второй — стереонаправленный

синтез одного соединения. Второй метод был наиболее удачно применен для синтеза изомерных соединений платины(II), при использовании эффекта *транс*-влияния (разд. 8). При получении комплексов Co(III) часто образуется смесь *цис*- и *транс*-изомеров, которые нужно разделить.

*транс*-Изомеры комплексов платины(IV) легко можно приготовить, в то время как получить *цис*-формы значительно труднее. Окисление плоских квадратных комплексов платины(II) обычно приводит к соответствующим октаэдрическим комплексам платины(IV). Для приготовления *транс*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ поступают так, как показано на схеме (45). Если в качестве окислителей выбирают $Br_2$ и $H_2O_2$, то получают соответственно дибромо- и дигидроксо-

$$[Pt^{II}(NH_3)_4]^{2+} + Cl_2 \xrightarrow[HCl]{H_2O} trans\text{-}[Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2]^{2+} \qquad (45)$$

Бесцветный — Желтый

комплексы. Синтез *цис*-$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ более длителен (46). Замещение одного или нескольких лигандов в изомере

$$[Pt^{II}(NH_3)_3Cl]^{+} \xrightarrow[HCl]{Cl_2} [Pt^{IV}(NH_3)_3Cl_3]^{+} \xrightarrow{NH_3} [Pt^{IV}(NH_3)_4Cl_2]^{2+} \qquad (46)$$

Желтый — Желтый — Желтый

на другие группы используют иногда для приготовления новых соединений с нужной пространственной конфигурацией. Однако это ненадежный метод, потому что изве-

стно много случаев нарушения в процессе реакции пространственного строения исходного вещества.

Приготовление некоторых *цис-* и *транс*-изомеров было рассмотрено ранее: *цис*-$[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ — на стр. 98; *цис-* и *транс*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ — на стр. 100 и *транс*-$[Cr(en)_2(NCS)_2]NCS$ — на стр. 101. Во всех этих случаях конечным продуктом являлся в основном указанный изомер, но очень часто получалась смесь изомеров. Их можно затем разделить дробной кристаллизацией, ионообменной хроматографией или другими методами. Если к отливающему винно-красным цветом водному раствору $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ и $H_2NCH_2CH_2NH_2 \cdot HCl(en \cdot HCl)$ медленно добавлять KOH, то получается прозрачный желтый раствор. Добавление $HNO_3$ к холодной реакционной смеси приводит к выпадению золотисто-желтых кристаллов, которые являются *транс*-$[Rh(en)_2Cl_2]NO_3$. Выпаривание раствора вызывает осаждение более растворимого желто-коричневого *цис*-изомера $[Rh(en)_2Cl_2]NO_3$ (47). Этот пример иллюстрирует получение смеси изомеров, которую легко можно разделить, используя различия в растворимости изомеров.

$$\underset{\text{Красный}}{RhCl_3 \cdot 3H_2O + 2en \cdot HCl} \xrightarrow[H_2O,\ 100^\circ]{KOH} \text{Желтый раствор} \xrightarrow{\text{Охлаждение},\ HNO_3}$$

$$\underset{\text{Желтый}}{\textit{цис}\text{-}[Rh(en)_2Cl_2]^+} \xleftarrow[25^\circ]{\text{Выпаривание}} \underset{\text{раствор}}{\text{Желтый}} + \underset{\text{Желтый}}{\textit{транс}\text{-}[Rh(en)_2Cl_2]^+} \quad (47)$$

Поскольку во многих, если не в большинстве экспериментов выделения изомерных веществ получали смесь изомеров или один изомер неизвестного строения, то для определения их структуры необходимы дополнительные исследования. Для этой цели оказались полезны некоторые химические методы. Изящным и, безусловно, химическим методом является рацемическое расщепление соединений типа *цис*-$[M(AA)_2X_2]^{n+}$ на оптические изомеры (разд. 4 гл. III). Другой химический метод основан на способности типичных бидентатных лигандов присоединяться к *цис-*, но не *транс*-комплексам. Реакция оксалат-

ионов $(C_2O_4)^{2-}$ с *цис*- и *транс*-изомерами $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ иллюстрирует этот метод. На рис. 26 видно, что *транс*-изомер образует комплекс, содержащий два оксалат-иона, каждый из которых реагирует как монодентатный, в то время как *цис*-изомер образует комплекс, содержащий один бидентатный оксалат-ион. Этот метод наиболее успешно применяют для комплексов платины(II).

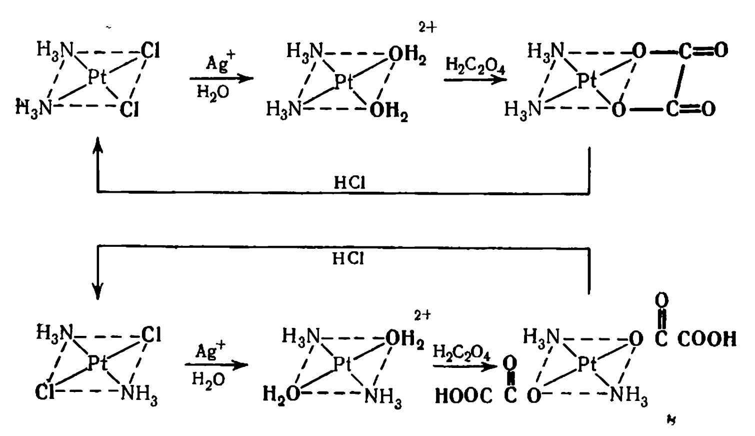



Рис. 26. Взаимодействие щавелевой кислоты с *цис*- и *транс*-изомерами $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$.

Структурную идентификацию теперь обычно проводят физико-химическими методами: рентгеноструктурным анализом и спектроскопически. Относительно простым является метод измерения дипольных моментов, так как для *цис*- и *транс*-изомеров они часто заметно различаются. Как правило, это оказывается справедливым для некоторых плоских квадратных комплексов (48).

$(C_2H_5)_3P$ — $C_6H_5$, Pt, $(C_2H_5)_3P$ — $C_6H_5$ $\qquad$ $(C_2H_5)_3P$ — $C_6H_5$, Pt, $C_6H_5$ — $P(C_2H_5)_3$

$\mu = 7{,}2$ $\qquad$ $\mu = 0{,}0$

(μ, дебай) $\qquad$ (48)

## 10. Приготовление оптически активных соединений

В растительных и животных организмах содержится большое число оптически активных органических молекул, и их часто можно выделить в чистом виде. Получение в лаборатории оптически активных соединений почти всегда приводит к образованию рацемических смесей (50 — 50) двух оптических изомеров, т. е. к оптически неактивному веществу (разд. 4 гл. III). Поэтому основной стадией лабораторного получения оптически активных координационных соединений является разделение их оптических изомеров. Например, рацемат $[Co(en)_3]^{3+}$ легко можно приготовить окислением воздухом соли кобальта(II) в среде, содержащей избыток этилендиамина и катализатор в виде активированного угля. Так как оптические изомеры очень близки по свойствам, то для их разделения необходимы специальные методы.

Наиболее обычный метод основан на том принципе, что оба оптических изомера будут неодинаково взаимодействовать с третьим оптически активным веществом. Незначительное различие в строении изомеров приводит к тому, что один из них с большей силой притягивает третью асимметричную молекулу. Например, соль $d$-$[Co(en)_3]$($d$-тартрат)$Cl \cdot 5H_2O$ менее растворима, чем $l$-$[Co(en)_3]$($d$-тартрат)$Cl \cdot 5H_2O$. Это указывает на то, что $d$-$[Co(en)_3]^{3+}$ образует с $d$-тартратом более устойчивую кристаллическую решетку, чем $l$-$[Co(en)_3]^{3+}$. Поэтому добавление $d$-тартрат-аниона к концентрированному раствору рацемата $[Co(en)_3]^{3+}$ вызывает осаждение $d$-$[Co(en)_3]$($d$-тартрат)$Cl \cdot 5H_2O$. Комплекс $l$-$[Co(en)_3]^{3+}$ остается в растворе и его можно выделить в виде $l$-$[Co(en)_3]I_3$, образующегося при добавлении $I^-$. Продукт будет загрязнен $d$-$[Co(en)_3]^{3+}$, который останется в растворе после осаждения тартратом.

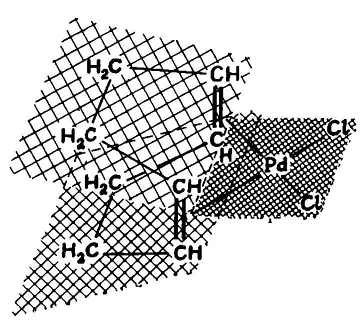
Преимущественное осаждение одного из двух оптических изомеров другим оптически активным соединением — основной метод разделения пары оптических изомеров. Однако этот метод можно применить только в том случае, если изомеры могут получиться в виде заряженных ионов, так как для их осаждения требуется образование солей.

Соединения, имеющие неионный характер, расщепить трудно, но существует много методов разделения соеди-

нений, обогащенных одним оптическим изомером по отношению к его энантиоморфной форме. Во всех этих методах колонку (или бюретку) наполняют веществом типа оптически активного сахара или оптически активного кварца, а затем раствор, содержащий изомеры, которые нужно разделить (или прямо газообразное соединение), пропускают через колонку; при этом один изомер сильнее удерживается оптически активным наполнителем колонки, чем другой. Изомер, менее прочно удерживаемый наполнителем, быстрее движется в колонке и, следовательно, выходит первым. Так, комплекс $[Cr(acac)_3]$, растворенный в смеси бензола с гептаном ($C_6H_6-C_7H_{16}$), частично расщепляется при пропускании раствора через колонку, наполненную *d*-лактозой.

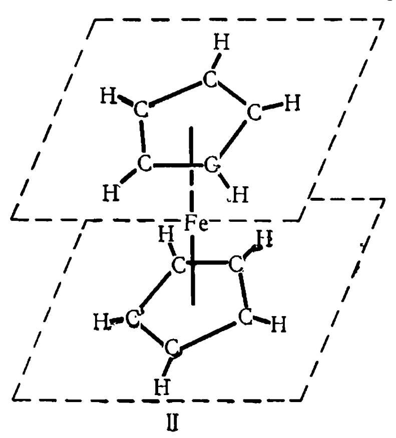
## 11. Получение карбонилов металлов и металлорганических соединений

Соединения, содержащие связи углерод — переходный металл, известны очень давно. Краситель — берлинская лазурь — $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, содержащий связи Fe — CN, был, может быть, первым примером таких координационных соединений. Французский химик Монд около 1890 г. получил карбонилы металлов: $Ni(CO)_4$ и $Fe(CO)_5$. И несмотря на это, настоящий расцвет в этой области начался только с 1950 г.; с тех пор было синтезировано огромное число соединений, содержащих связи углерод — переходный металл. В этот класс соединений включены алкильные (например, $(CO)_5MnCH_3$) и арильные (например,




I

[{$P(C_2H_5)_3$}$_2$$Pt(C_6H_5)_2$]) соединения, содержащие σ-связи металл — углерод, большое число олефинов (I), в которых связь осуществляется совместным обладанием металлом и олефином π-электронов последнего (органическая молекула, содержащая двойные связи), и так называемые сандвичевы соединения (II), в которых атом металла находится между двумя плоскостями (или приблизительно



II

так) циклических углеродных соединений. В последних соединениях связь может быть рассмотрена как разделение π-электронов органической молекулы с *d*- или гибридными орбитами металла.

Атомы металла в соединениях, содержащих связи углерод — металл, часто имеют аномально низкие формальные степени окисления, например металлы в карбонилах имеют степень окисления, равную нулю. Это, а также молекулярная природа соединений подсказывают, что карбонилы естественно получать восстановлением, часто в неводных средах. В дальнейшем будет видно, что многие подобные синтезы были осуществлены в диглиме * (diglime) [$(CH_3OCH_2CH_2)_2O$], тетрагидрофуране ($CH_2CH_2CH_2CH_2O$) или в диэтиловом эфире — растворителях, в которых растворимы как реагирующие вещества, так и продукты реакции и которые менее воды подвержены восстановлению.

* Диглим — диметиловый эфир этиленгликоля.— *Прим. ред.*

*Приготовление карбонилов металлов*

Карбонилы металлов впервые были получены Мондом прямым взаимодействием газообразной окиси углерода с тонко размельченными металлами. Этим методом были приготовлены карбонилы железа, кобальта и никеля (49).

$$Ni + 4CO \xrightarrow[25°]{1\ атм} \underset{\text{Бесцветный}}{Ni(CO)_4} \quad (\text{т. кип. } 43°). \qquad (49)$$

Образование $Ni(CO)_4$ протекает быстро уже при комнатной температуре и давлении CO 1 *атм*. Более высокие температура и давление требуются для приготовления $Co_2(CO)_8$. В металлургии никель и кобальт часто разделяют методом Монда, используя образование $Ni(CO)_4$ при средних температуре и давлении и последующее его разложение на металл и CO при сильном нагревании. Так как $Co_2(CO)_8$ образуется очень медленно при этих условиях и имеет к тому же небольшую летучесть, то кобальт остается, а газообразный $Ni(CO)_4$ отгоняют.

Известно большое число карбонилов металлов. Их стехиометрический состав удобно объяснять при помощи правила эффективного атомного номера Сиджвика (разд. 2 гл. II). Для переходных металлов с четными атомными номерами можно ожидать образования простых мономерных карбонилов: $Cr(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$. Более тяжелые члены подгрупп Cr и Fe также образуют мономерные карбонилы с предсказанным составом.

У переходных металлов с нечетными атомными номерами в мономерных соединениях не может быть достигнут ожидаемый ЭАН. Молекула карбонила этих элементов всегда содержит больше одного атома металла и имеет связь металл — металл, которая осуществляется электронами, принадлежащими каждому атому металла: $Mn_2(CO)_{10}$, $Co_2(CO)_8$. Известны также другие полиядерные карбонилы металлов. На рис. 27 приведены структуры некоторых карбонилов. В 1959 г. был получен $V(CO)_6$ — твердое соединение черного цвета, обладающее парамагнитными свойствами, разлагающееся при 70°. Оно является единственным мономерным карбонилом, не подчиняющимся правилу ЭАН. Соединение легко восстанавливается до

$[V(CO)_6]^-$, которое уже имеет 36 электронов вокруг атома металла (50).

$$\underset{\text{Черный}}{V(CO)_6} + Na \xrightarrow[\text{Диглим}]{} Na^+ + \underset{\text{Желтый}}{[V(CO)_6]^-}. \qquad (50)$$

Карбонилы металлов обычно получают восстановлением солей металлов под высоким давлением в присутствии CO.

Рис. 27. Структуры.
*а* — $Fe(CO)_5$, *б* — $Mn_2(CO)_{10}$ и *в* — $Co_2(CO)_8$.

Установлено, что для этой реакции эффективными являются многие восстановители. В реакции (51) восстановление проводят металлическим натрием, причем получается сольватированная натриевая соль $V(CO)_6^-$, которая затем окисляется ионами $H^+$ до $V(CO)_6$ (52).

$$\underset{\text{Бледно-розовый}}{VCl_3} + 6Na + 6CO \xrightarrow[\text{Диглим, 200 атм}]{100°} \underset{\text{Желтый}}{[(diglyme)_2Na]^+[V(CO)_6]^-}, \qquad (51)$$

$$\underset{\text{Желтый}}{[(diglyme)_2Na]^+[V(CO)_6]^-} \xrightarrow[H_3PO_4(100\%)]{25°} \underset{\text{Черный}}{V(CO)_6} + H_2. \qquad (52)$$

Часто для восстановления используют другие активные металлы, например алюминий, а также металлорганические

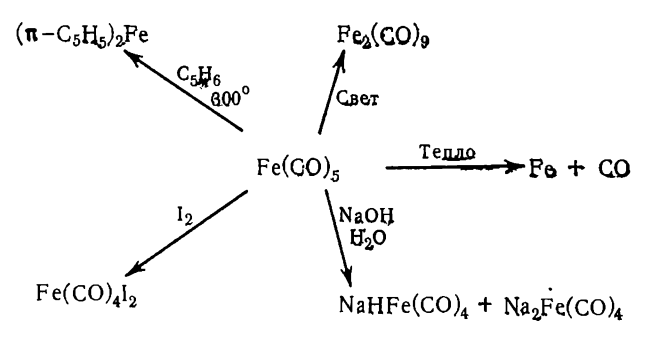



Рис. 28. Реакции с $Fe(CO)_5$, иллюстрирующие химические свойства карбонилов металлов.

соединения, например $C_2H_5MgBr$ и $C_6H_5Li$. Иногда карбонилы удобно получать восстановлением легко синтезируемого $Fe(CO)_5$ (53).

$$\underset{\text{Темно-фиолетовый}}{WCl_6} + 3Fe(CO)_5 \xrightarrow[\text{Эфир}]{90^\circ} \underset{\text{Бесцветный}}{W(CO)_6} + 3FeCl_2 + 9CO. \quad (53)$$

Окись углерода сама является прекрасным восстановителем и иногда она выполняет обе функции — восстановителя и лиганда (54).

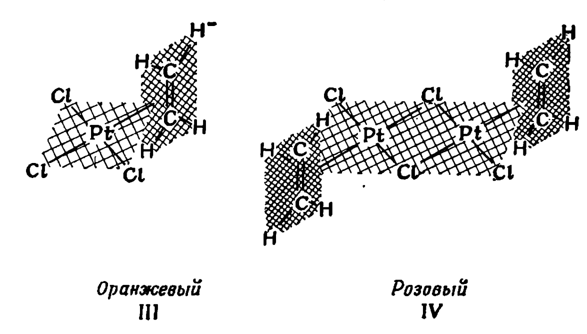
$$\underset{\text{Желто-коричневый}}{Re_2O_7} + 17CO \xrightarrow[\text{CO, повышенное давление}]{\text{Нагревание}} \underset{\text{Бесцветный}}{Re_2(CO)_{10}} + 7CO_2. \quad (54)$$

Большое число различных соединений можно получить реакцией с карбонилами металлов. Рис. 28 на примере $Fe(CO)_5$ иллюстрирует реакции, характерные для этих соединений.

### *Приготовление соединений олефинов с переходными металлами*

В 1827 г. Цейзе, датский фармацевт, обнаружил, что этилен $C_2H_4$ реагирует с $[PtCl_4]^{2-}$ в разбавленной соляной кислоте с образованием соединений, содержащих как

платину, так и этилен. Однако строение полученных продуктов было точно установлено только совсем недавно (III и IV). Комплекс построен в виде плоского квадрата со связью платина — этилен, направленной в середину




между двумя атомами углерода. Связь в комплексах металла с этиленом (или другими олефинами) описывается теорией молекулярных орбит как перекрывание пустой орби-

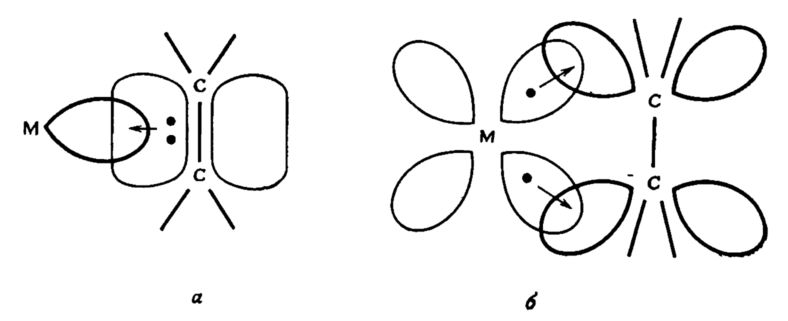
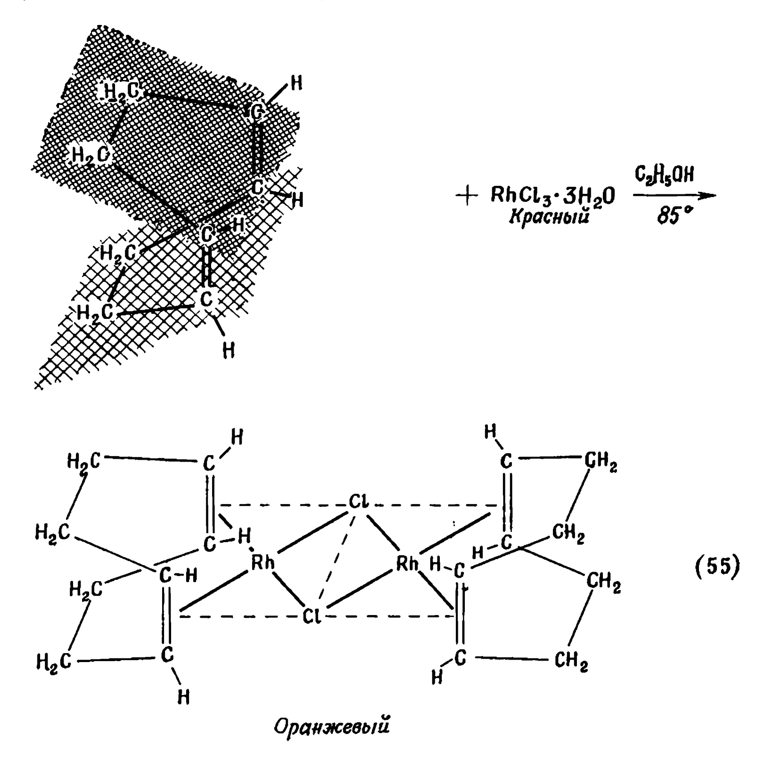



Рис. 29. Изображение связи металл — олефин в комплексах.
*а* — σ-связь, образующаяся за счет перекрывания π-МО олефина с орбитой металла; *б* — π-связь, образующаяся за счет перекрывания π*-разрыхляющей МО олефина с *d*-орбитой металла.

ты металла с заполненной π-орбитой лиганда, делокализованной в молекуле этилена. Возможное образование π-связи между соответственно ориентированными заполненными орбитами металла и свободной разрыхляющей молекулярной орбитой олефина (рис. 29) обусловливает дополнительную устойчивость комплекса.

В последние годы было получено большое число подобных соединений с разнообразными олефинами. Наиболее устойчивые соединения получались с теми олефинами, в молекулах которых содержались две двойные связи, расположенные так, что обе они могли образовать связь с одним и тем же атомом металла. Примером молекул такого типа является циклооктадиен (55). Соединения олефинов обычно получают прямой реакцией олефина с солью металла или его комплексом.




*Получение сандвичевых соединений*

Начиная с 1950 г. было получено большое число соединений переходных металлов, в которых атом металла являлся как бы «прослойкой» между двумя плоскостями органических молекул —«ломтиков хлеба» в молекуле —

«сандвиче». Для получения таких соединений успешно применяли атомы различных металлов и органические молекулы; но наиболее устойчивые комплексы образовывал анион циклопентадиена $C_5H_5^-$ (V).

V

Первым синтезированным соединением этого типа был ферроцен [*бис*-(π-циклопентадиенил)железо(II)] (II) — оранжевое кристаллическое вещество, кипящее без разложения при 249° и не взаимодействующее с водным раствором NaOH и концентрированной соляной кислотой. Соединение диамагнитно и неполярно. На основании таких химических и физических свойств ему было приписано строение «сандвича» (II), что было подтверждено рентгеноструктурными исследованиями.

Правило ЭАН Сиджвика очень полезно при получении сандвичевых и олефиновых соединений. Ион $C_5H_5^-$, как и молекулу бензола, рассматривают в качестве шестиэлектронного донора, а этилен — двухэлектронного. Присоединение лигандов, отдающих соответствующее число электронов атому металла для сообщения ему ЭАН, равного числу электронов в атоме инертного газа, часто приводит к образованию устойчивых соединений, например $Fe(C_5H_5)_2$, $Mn(C_5H_5)(C_6H_6)$, $Cr(C_6H_6)_2$.

В молекуле ферроцена анион циклопентадиена ведет себя подобно ароматической органической молекуле.

$$Fe(C_5H_5)_2 + CH_3COCl \xrightarrow[CS_2]{AlCl_3} (C_5H_5)Fe(C_5H_4COCH_3) \qquad (56)$$

Оранжевый Оранжевый

Поскольку ферроцен вполне устойчив, можно осуществить реакции в цикле, характерные для ароматических систем без разрушения связи с атомом металла (56). Химия ферроцена и получение новых его производных широко развивается.

Циклопентадиенильные сандвичевы соединения часто получают, проводя реакцию хлорида металла с циклопентадиенилом натрия (57).

$$\underset{\text{Зеленый}}{FeCl_2} + 2C_5H_5Na \xrightarrow{\text{Эфир}} \underset{\text{Оранжевый}}{(C_5H_5)_2Fe} + 2NaCl. \qquad (57)$$

Дибензолхром $Cr(C_6H_6)_2$ лучше всего получать по схеме реакции (58). Получающееся промежуточное соединение Cr(I) затем обрабатывают сильным восстановителем, таким, как гидросульфит-ион ($S_2O_4^{2-}$). Дибензолхром и другие бензольные сандвичевы соединения значительно менее

$$\underset{\text{Фиолетовый}}{3CrCl_3} + 2Al + AlCl_3 + 6C_6H_6 \longrightarrow \underset{\text{Желтый}}{3[(C_6H_6)_2Cr]^+[AlCl_4]^-}$$

$$\downarrow ClO_4^-$$

$$\underset{\text{Коричневый}}{(C_6H_6)_2Cr} + SO_3^{2-} \xleftarrow[OH^-]{S_2O_4^{2-}} \underset{\text{Желтый}}{[(C_6H_6)_2Cr]^+ClO_4^-} \qquad (58)$$

устойчивы многих циклопентадиенильных соединений; они легче окисляются и разрушаются в тех условиях, в которых осуществляют большинство реакций.

### *Получение соединений с σ-связью переходный металл — углерод*

Соединения переходных металлов, содержащие алкильные и арильные группы, углерод которых связан с атомом металла σ-связью, до недавнего времени были очень редки. Установлено, что при наличии таких лигандов, как CO, $C_5H_5^-$ или фосфинов, сильно возрастает способность переходного металла образовывать металлорганические соединения с σ-связью. Соединения с σ-связью переходный метал — углерод часто получают реакцией обмена, одним

из продуктов которой является металл — органическое соединение, другим — простая соль (59, 60).

$$(CO)_5MnNa + CH_3I \rightarrow (CO)_5MnCH_3 + NaI, \quad (59)$$
Бесцветный Бесцветный

$$\text{цис-}[\{P(C_2H_5)_3\}_2PtBr_2] + 2CH_3MgBr \xrightarrow{\text{Эфир}} \quad (60)$$
Бесцветный

$$\text{цис-}[\{P(C_2H_5)_3\}_2Pt(CH_3)_2] + 2MgBr_2.$$
Бесцветный

Недавно были получены соединения переходных металлов с фторуглеводородами; обычно они более устойчивы, чем соответствующие углеводороды (61, 62).

$$HMn(CO)_5 + C_2F_4 \xrightarrow[25^\circ]{\text{Пентан}} HCF_2CF_2Mn(CO)_5, \quad (61)$$
Бесцветный Бесцветный

$$Fe(CO)_5 + F_3CCF_2I \xrightarrow[45^\circ]{\text{Бензол}} F_3CCF_2Fe(CO)_4I. \quad (62)$$
Желтый Пурпурный

В этом разделе затронуты вопросы только химии металлорганических соединений переходных металлов. Однако в этой области в настоящее время проведено много интересных исследований. Химия этих соединений имеет большое практическое значение, так как предполагают, что реакции этих соединений оказывают существенное влияние на активность катализаторов — переходных металлов в разнообразных органических системах.

**Упражнения**

1. Напишите соответствующие уравнения реакций и укажите приблизительно экспериментальные условия для приготовления следующих соединений:

$[Ir(NH_3)_5ONO]^{2+}$ исходя из $[Ir(NH_3)_5OH_2]^{3+}$,

$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ исходя из $K_2PtCl_4$,

$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ исходя из $CoBr_2 \cdot 6H_2O$,

$[Co(en)_3]Cl_3$ исходя из $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$,

*транс*-$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$ исходя из $[Pt(NH_3)_4]SO_4$,

$[Cu(gly)_2]$ исходя из $CuCO_3$,

$[Ni(DMG)_2]$ исходя из $NiCl_2 \cdot 6H_2O$,

$Ru(C_5H_5)_2$ исходя из $RuCl_2$,

$Mn(CO)_5Br$ исходя из $Mn_2(CO)_{10}$,

$K[Pt(C_2H_4)Cl_3]$ исходя из $K_2PtCl_4$.

2. Дополните следующие уравнения и подберите для них коэффициенты. Если специально не оговорено, то реакции протекают в водном растворе при комнатной температуре.

$$AgCl + NH_3 \longrightarrow,$$

$$[Ni(NH_3)_6]^{2+} + CN^- \longrightarrow,$$

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + NH_3 + NH_4Cl + PbO_2 \longrightarrow,$$

$$[Rh(NH_3)_5H_2O]^{3+} + OH^- \xrightarrow[\text{Холодная вода}]{\text{Быстро}},$$

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Ag(H_2O)_2]^+ \xrightarrow{\text{Нагревание}},$$

$$[Pt(PCl_3)_2Cl_2] + C_2H_5OH \longrightarrow \text{(}C_2H_5OH\text{ — растворитель)},$$

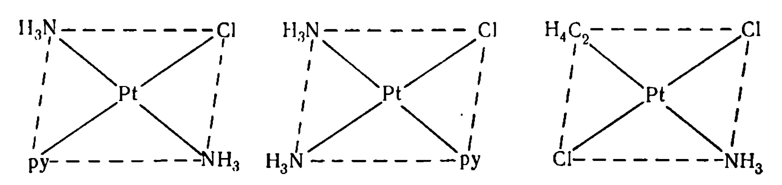
$$Ni(CO)_4 + O_2 \xrightarrow{\text{Нагревание}} \text{(Реакция в газовой фазе)},$$

$$Fe(CO)_5 + Br_2 \longrightarrow \text{(Без растворителя)},$$

$$Cr(CO)_6 \xrightarrow{\text{Нагревание}} \text{(Без растворителя)}.$$

3. Установите, каковы окрашенные соединения, обозначенные буквами А, Б, В, Г. Избыток аммиака, добавленный к бледно-розовому водному раствору (А) в отсутствие воздуха дает бледно-голубой раствор (Б). В присутствии воздуха окраска этого раствора медленно изменяется и в конечном счете становится темно-розовой (В). Добавление древесного угля к кипящему раствору (В) приводит к образованию желтого раствора (Г). Добавление же избытка HCl к этому желтому раствору вызывает осаждение желто-оранжевого продукта (Д).

4) а) Используя явление *транс*-влияния в комплексах платины(II), покажите, как можно приготовить приведенные ниже комплексы, исходя из $K_2PtCl_4$. б) Укажите метод приготовления всех возможных изомеров $[Pt(py)(NH_3)(I)(Cl)]$.




## ЛИТЕРАТУРА

Методы приготовления неорганических соединений публикуются в отдельных томах Inorganic Syntheses, издаваемого с 1939 г. Имеющиеся сейчас семь томов содержат много примеров синтеза координационных соединений. Более подробные сведения имеются в следующих монографиях:

Inorganic Syntheses, McGraw-Hill, New York, vol. 7, 1939-1963 (есть русский перевод, т. 1 — 3, Неорганические синтезы, ИЛ, Москва, 1951, 1952).

Walton H. F., Inorganic Preparations, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1948.

Palmer W. G., Experimental Inorganic Chemistry, Cambridge, New York, 1954.

Jolly W. L., Synthetic Inorganic Chemistry, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N. Y., 1960.

Shlessinger G. G., Inorganic Laboratory Preparations, Chemical Publishing, New York, 1962.

# V

## УСТОЙЧИВОСТЬ КОМПЛЕКСНЫХ ИОНОВ

Чтобы понять поведение ионов металлов в растворах, нужно знать природу и устойчивость комплексов, которые могут образовать эти ионы с растворителем и с возможными лигандами, содержащимися в растворе. Исследования в этой области приводят к получению данных, необходимых для более глубокого понимания факторов, обусловливающих устойчивость комплексов. Найдено много важных практических применений этих сведений. Так, при качественном анализе некоторые осадки растворяют добавлением к ним соответствующего комплексующего агента. Применение тиосульфата $Na_2S_2O_3$ для фиксирования в фотопроцессе эффективно потому, что галогенид серебра, входящий в состав эмульсии пленки, растворяется за счет образования устойчивого и растворимого в воде комплекса $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$. Добавление комплексующих агентов к жесткой воде приводит к образованию устойчивых и растворимых комплексов тех ионов металлов, которые определяют жесткость воды (например, комплекса кальция), чем предотвращается образование нерастворимых солей металлов с обычным мылом.

Если к раствору соли меди(II) добавить аммиак, то быстро происходит реакция замещения воды (координированной ионом металла) аммиаком. Несмотря на то что обычно продукт этой реакции представляют как $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, в действительности же образуется много соединений; относительное количество каждого вида комплексов зависит от концентраций иона меди и аммиака (1—4). На рис. 30 графически показана зависимость содержания в растворе каждого вида аммина меди(II) от концентрации свободного аммиака. На основании этих данных

можно сделать вывод, что $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ наиболее важный

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [CuNH_3(H_2O)_3]^{2+}, \qquad (1)$$

$$[CuNH_3(H_2O)_3]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}, \qquad (2)$$

$$[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_3H_2O]^{2+}, \qquad (3)$$

$$[Cu(NH_3)_3H_2O]^{2+} + NH_3 \rightleftarrows [Cu(NH_3)_4]^{2+} \qquad (4)$$

комплекс, поскольку он является преобладающим в растворах с концентрацией свободного аммиака 0,01—5 *М*. Однако вне этого интервала концентраций в растворе в большом количестве содержатся другие аммины.

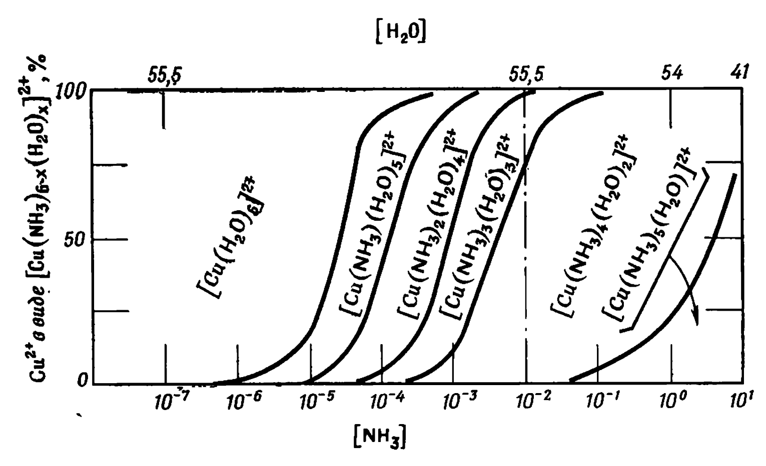



Рис. 30. Зависимость содержания $Cu^{2+}$ (%) в растворах в виде различных амминных комплексов от концентрации свободного аммиака. (Например, при концентрации свободного $NH_3$ $1{,}0 \cdot 10^{-2}$*М* в растворе 65% $Cu^{2+}$ находится в виде $[Cu(NH_3)_4(H_2O)_2]^{2+}$, 30% — $[Cu(NH_3)_3(H_2O)_3]^{2+}$ и 5% в виде $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$).

Подходя строго статистически, следует ожидать, что соотношение чисел молекул $H_2O$ и $NH_3$ в комплексе будет таким же, как и в растворе; так, если раствор содержит одинаковое число молекул $NH_3$ и $H_2O$, преобладающим комплексом в растворе должен быть $[Cu(NH_3)_2(H_2O)_2]^{2+}$. Однако такого статистического распределения лигандов не обнаружено. Ионы металла оказывают заметное пред-

почтение некоторым лигандам; например, ион меди(II) координирует молекулы $NH_3$ охотнее, чем молекулы $H_2O$. Тем не менее статистическое рассмотрение также важно тогда, когда при увеличении концентрации $NH_3$ получаются комплексы меди(II), содержащие большое число координированных молекул аммиака.

В некоторых случаях предпочтение, оказываемое ионами металла некоторым лигандам, понятно; действительно, положительные ионы металла предпочтут лиганды-анионы нейтральным или положительно заряженным лигандам. Однако вообще факторы, определяющие, какой лиганд будет координироваться лучше данным ионом металла, многочисленны, сложны и не всегда понятны. В этой главе будут рассмотрены некоторые из этих факторов.

Поведение иона металла в растворе зависит от природы окружающих его групп (лигандов). Число и тип таких групп нельзя предсказать статистическим методом. Следовательно, для установления состава координационной сферы ионов металлов в растворе, содержащем большое число возможных лигандов, необходимо провести много исследований. Собранную при этих исследованиях информацию удобно выразить *константами устойчивости*. Эти константы аналогичны известным выражениям, использованным для описания ионизации кислот и оснований [уравнения (5) и (6)] *.

$$HF \rightleftarrows H^+ + F^-, \tag{5}$$

$$K_{иониз} = \frac{[H^+][F^-]}{[HF]}. \tag{6}$$

Действительно, комплексом в широком смысле называют частицу, образованную при ассоциации двух или более простых видов частиц, каждый из которых способен существовать независимо. В этом смысле кислота — комплекс $H^+$ и аниона. *Константа ионизации* является частным случаем *константы устойчивости* (фактически *константы нестойкости*). Формулировка и применение констант устойчивости приведено в разд. 1 данной главы.

* Квадратные скобки использованы в уравнении (6) для обозначения концентраций. Таким образом, обозначение [A] указывает концентрацию A в молях на литр.

При рассмотрении поведения координационных соединений в растворах обычно предполагают, что растворителем является вода; но некоторые координационные соединения растворяются в неводных растворителях, которые в последнее время стали широко применять. В этих растворителях ионы металла окружены молекулами растворителя, и реакция комплексообразования заключается в замене молекул растворителя другими лигандами. По существу, равновесие в неводных растворителях аналогично равновесию в водных растворах. Ограниченная растворимость ионов в большинстве неводных растворителей, трудности, связанные с недостаточной диссоциацией солей (спаривание ионов) в них, и удобство водных систем приводят к тому, что большинство исследований равновесий проводят в водных средах. Ниже будут рассмотрены равновесия в водной среде; кроме того, с некоторыми изменениями аналогичная трактовка будет применена к другим растворителям.

## 1. Константы устойчивости

Установлено, что в реакционной смеси при равновесии и определенной температуре произведение активностей веществ, получившихся в результате реакции, деленное на произведение активностей исходных веществ, является постоянной величиной, называемой *константой равновесия* $\gamma$ данной реакции (7).

$$aA + bB + \ldots\ldots \rightleftarrows cC + dD + \ldots\ldots$$

$$K = \frac{a_C^c \, a_D^d \ldots}{a_A^a \, a_B^b \ldots} = \text{const.} \qquad (7)$$

*Активность* вещества A равна произведению его концентрации на *коэффициент активности* $\gamma_A$

$$a_A = [A]\gamma_A.$$

Коэффициент активности в очень разбавленных растворах равен единице, и в этих условиях концентрация и активность численно равны между собой. В 0,01—5 *M* растворах, чаще всего используемых в лабораториях, коэффициенты активности меньше единицы, а, следовательно, активности меньше, чем концентрации.

Последний факт можно истолковать как указание на то, что вещества не могут взаимодействовать независимо друг от друга, поскольку каждое из них находится под влиянием других растворенных веществ. Следовательно, их эффективная концентрация уменьшается. Однако в дальнейшем в выражениях констант равновесия активность часто будет заменена на концентрацию. Нужно учесть, что такая замена влечет за собой предположение о равенстве коэффициента активности единице, что будет точно соблюдаться только в очень разбавленных растворах.

Константа равновесия полезна тем, что она дает много сведений о равновесии. Например, константа равновесия реакции (8) была измерена в 0,128 *М* растворе $HClO_4$ и оказалась равной 234. Из этого числового значения можно определить концентрации $Fe^{3+}$, $NCS^-$ и $Fe(NCS)^{2+}$ в растворе,

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + NCS^- \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5NCS]^{2+} + H_2O \qquad (8)$$

если концентрации двух других ионов известны *. Более важно вычисление концентрации всех трех компонентов в растворе, полученном при добавлении к 0,0100 *М* раствору $Fe^{3+}$ в 0,128 *М* $HClO_4$ тиоцианата калия KNCS, с таким расчетом, чтобы общая концентрация свободного и закомплексованного иона тиоцианата равнялось 0,0100 *М* **.

$$[Fe^{3+}] + [FeNCS^{2+}] = 0{,}0100\ M,$$
$$[NCS^-] + [FeNCS^{2+}] = 0{,}0100\ M,$$
$$[Fe^{3+}] + [FeNCS^{2+}] = [NCS^-] + [FeNCS^{2+}] = 0{,}0100\ M,$$
$$\therefore [Fe^{3+}] = [NCS^-],$$
$$234 = \frac{[Fe(NCS)^{2+}]}{[Fe^{3+}][NCS^-]} = \frac{[0{,}0100 - [Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]^2},$$
$$234[Fe^{3+}]^2 + [Fe^{3+}] - 0{,}0100 = 0,$$
$$[Fe^{3+}] = \frac{-1{,}00 + \sqrt{(1{,}00)^2 - 4\,(234)\,(-0{,}0100)}}{2\,(234)} = 0{,}0047\ M,$$
$$[NCS^-] = 0{,}0047\ M,$$
$$[FeNCS^{2+}] = 0{,}0100 - 0{,}0047 = 0{,}0053\ M.$$

* $Fe^{3+}$ и $FeNCS^{2+}$ использованы вместо $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ и $[Fe(H_2O)_5NCS]^{2+}$. Следует учесть, что все ионы в растворе гидратированы.

** Хлорная кислота ($HClO_4$) добавлена для предотвращения кислотной диссоциации гидратированного иона $Fe^{3+}$ (9)

$$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \rightleftarrows [Fe(H_2O)_5OH]^{2+} + H^+. \qquad (9)$$

Такое вычисление дает только приблизительный ответ, так как при этом не учитывалось образование таких комплексов, как $[Fe(NCS)_2]^+$. Знание величин констант равновесия в растворах, содержащих ионы металла и лиганды, позволяет вычислить концентрации всех компонентов в растворе.

Комплексы металлов образуются в растворе ступенчато, и для каждой ступени можно написать константу равновесия [уравнения (10) и (11)].

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)]^+ \qquad K_1, \tag{10}$$

$$[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ \qquad K_2. \tag{11}$$

Молекулы воды, образующие гидратную оболочку иона металла в водном растворе, иногда опускают при написании уравнений реакций, так как часто число координированных молекул воды неизвестно. Больше того, воду, участвующую в реакции, никогда не включают в константу равновесия. Активность чистой воды по условию принята за единицу (несмотря на то, что ее концентрация равна 55,6 *М*); из этого следует, что в разбавленных растворах активность воды близка к 1.

Константы равновесия $K_1$ (12) и $K_2$ (13) называют *последовательными константами устойчивости*. Их называют константами устойчивости потому, что большей вели-

$$K_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}, \tag{12}$$

$$K_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} \tag{13}$$

чине константы соответствует большая концентрация комплекса при равновесии. Константа кислотной диссоциации является *константой нестойкости* (14), потому что она описывает диссоциацию кислоты (комплекса).

$$HX \rightleftarrows H^+ + X^-, \quad K_a = \frac{[H^+][X^-]}{[HX]}. \tag{14}$$

Константа устойчивости — обратная величина константы нестойкости; она является мерой степени ассоциации и применяют ее обычно для описания равновесия образования комплекса.

Второй также используемый вид констант равновесия называют *общей константой устойчивости* β (15).

$$\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]}, \quad \beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} \tag{15}$$

Так как $K$ и β описывают одну и ту же систему, они должны быть связаны друг с другом (16).

$$\beta_2 = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3]^2} = \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag^+][NH_3][NH_3]} \cdot \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag(NH_3)^+]} =$$
$$= \frac{[Ag(NH_3)_2^+]}{[Ag(NH_3)^+][NH_3]} \cdot \frac{[Ag(NH_3)^+]}{[Ag^+][NH_3]} = K_2K_1. \tag{16}$$

Из уравнения (15) видно, что $\beta_1 = K_1$, а из уравнения (16) следует, что $\beta_2 = K_1K_2$. В общем виде $\beta_n = K_1K_2 \ldots K_n$.

Числовое значение константы устойчивости зависит от относительных концентраций веществ при равновесии. Высокая величина константы устойчивости указывает на то, что концентрация комплекса значительно выше концентраций свободных составных его частей. Говорят, что комплекс устойчив, если константа равновесия, описывающая его образование, велика. В гл. VI будет показано, что это требование не означает, что соединение должно медленно реагировать, или что лиганды будут сопротивляться их замене не водой, а другими лигандами.

## 2. Факторы, влияющие на устойчивость комплексов

Устойчивость комплекса определяется величиной константы равновесия его образования. На языке термодинамики *константа равновесия* реакции является *мерой выделившейся* в реакции *теплоты и изменения энтропии* при реакции. Большее количество выделившейся теплоты приводит к образованию более устойчивых продуктов реакции. *Энтропия* системы является мерой беспорядка; больший беспорядок относительно исходных веществ, обусловленный образованием продуктов реакции, приводит к увеличению энтропии при реакции и к большей устойчивости конечных продуктов. Табл. 10 суммирует влияние теплоты реакции и изменение энтропии на устойчивость

*Таблица 10*

**Факторы, увеличивающие устойчивость комплекса $[ML_x]^{n+}$ и величину β**

| |
|---|
| $$M^{n+} + xL \rightleftarrows [ML_x]^{n+} + \Delta$$ $$\beta_x = \frac{[ML_x{}^{n+}]}{[M^{n+}][L]^x}$$ |
| 1. Δ—теплота, выделившаяся при реакции. 2. Увеличение беспорядка, обусловленное реакцией,—увеличение энтропии в результате протекания реакции. |

продуктов реакции. Теперь нужно рассмотреть отдельно влияние обоих факторов на устойчивость образующегося комплекса.

Относительная устойчивость многих комплексов становится понятной при использовании простой электростатической модели. Предсказания этой модели связаны главным образом с выделившейся при образовании комплекса теплотой. Хорошо известно, что одноименно заряженные частицы отталкиваются, а противоположно заряженные притягиваются. Кроме того, отталкивание и притяжение зависят от расстояния между центрами частиц и возрастают при их сближении.

Таким образом, следует предположить, что наиболее устойчивыми будут те комплексы, которые состоят из противоположно заряженных ионов; более того, чем больше заряд и чем меньше размер иона, тем устойчивее образуется комплекс. Маленькие ионы образуют более устойчивый комплекс потому, что их центры могут ближе находиться друг к другу. С этой точки зрения устойчивость комплексов возрастает с увеличением заряда иона металла. Это положение иллюстрирует ряд устойчивости гидроксо-комплексов *.

$$K_{LiOH} = 2, \quad K_{Mg(OH)^+} = 10^2, \quad K_{YOH^{2+}} = 10^7, \quad K_{ThOH^{3+}} = 10^{10}.$$

* В этой книге приведены константы устойчивости (если не указано особо) для 25°. Поскольку литературные данные часто сильно расходятся, то указана только одна значащая цифра.

Устойчивость комплексов ионов металлов, имеющих одинаковый заряд, увеличивается с уменьшением ионного радиуса. Константы устойчивости $MOH^+$ для щелочноземельных металлов иллюстрируются следующим рядом:

$$K_{BeOH^+}=10^7, \quad K_{MgOH^+}=120, \quad K_{CaOH^+}=30, \quad K_{BaOH^+}=4.$$

Из этих данных видно, что константы устойчивости $YOH^{2+}$ и $BeOH^+$ одного порядка. Таким образом, очень небольшой катион, имеющий заряд 2+, может образовать комплекс с устойчивостью, сравнимой с устойчивостью большего, более высоко заряженного катиона.

Удобным критерием для оценки комплексообразующей способности ионов металлов является величина отношения заряда к радиусу. Табл. 11 иллюстрирует связь между

*Таблица 11*

**Влияние заряда и радиуса катиона на устойчивость гидроксо-комплексов ($MOH^{(n-1)+}$)**

$$M^{n+} + OH^- \rightleftarrows MOH^{(n-1)+}$$

| $M^{n+}$ | Ионный радиус | Заряд/радиус | $K_{MOH^{(n-1)+}}$ |
|---|---|---|---|
| $Li^+$ | 0,60 | 1,7 | 2 |
| $Ca^{2+}$ | 0,99 | 2,0 | $3 \cdot 10^1$ |
| $Ni^{2+}$ | 0,69 | 2,9 | $3 \cdot 10^3$ |
| $Y^{3+}$ | 0,93 | 3,2 | $1 \cdot 10^7$ |
| $Th^{4+}$ | 1,02 | 4,0 | $1 \cdot 10^{10}$ |
| $Al^{3+}$ | 0,50 | 6,0 | $1 \cdot 10^9$ |
| $Be^{2+}$ | 0,31 | 6,5 | $1 \cdot 10^7$ |

отношением заряда к радиусу иона и устойчивостью образуемого им гидроксо-комплекса. Из табл. 11 видно, что заряд иона металла более существен, чем ионный радиус, но все же предсказание устойчивости часто может быть сделано этим способом.

Устойчивость высокоспиновых комплексов двузарядных $M^{2+}$-ионов в ряду от $Mn^{2+}$ до $Zn^{2+}$ с одним и тем

же лигандом часто изменяется в следующем порядке: $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ (см. рис. 31).

Эта последовательность, иногда называемая *естественным рядом устойчивости*, относительно хорошо согласуется с концепцией о влиянии отношения заряда к радиусу, так как радиусы ионов изменяются в этом же ряду в такой последовательности: $Mn^{2+} > Fe^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} < Cu^{2+} < Zn^{2+}$. Изменение размера катиона и ряд устойчивости образуемых комплексов можно объяснить при помощи понятий энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) (разд. 5 гл. II). Высокоспиновые комплексы этих шести металлов имеют большей частью октаэдрическую структуру, за исключением комплексов $Cu^{2+}$, которые, как уже было отмечено, образуют тетрагонально искаженные октаэдры. В октаэдрическом кристаллическом поле $d$-электроны на трех $t_{2g}$-орбитах имеют более низкие значения энергии, чем $d$-электроны, находящиеся на двух $e_g$-орбитах (см. рис. 8). $t_{2g}$-Орбиты характеризуются энергией на $0{,}4\Delta_0$ меньше, а $e_g$ — на $0{,}6\Delta_0$ больше, чем гипотетическая пятикратно вырожденная $d$-орбита, имевшаяся у атома металла до расщепления кристаллическим полем. Если поместить электрон на $t_{2g}$-орбиту, а не на одну из пяти вырожденных $d$-орбит, то величина стабилизации равна $0{,}4\Delta_0$. Можно сказать, что система благодаря расщеплению кристаллическим полем сохранила $0{,}4\Delta_0$ энергии и что энергия стабилизации кристаллическим полем равна $0{,}4\Delta_0$. Значения энергии для октаэдрических комплексов, содержащих различное число $d$-электронов, приведены в табл. 7.

На рис. 31 приведена относительная устойчивость высокоспиновых октаэдрических комплексов $[M(II)L_6]$ переходных элементов первого ряда, предсказанная теорией кристаллического поля. Системы с тремя и восемью $d$-электронами будут более устойчивы по сравнению со своими соседями, так как они характеризуются самыми большими значениями энергии стабилизации. При переходе от комплексов $Ca^{2+}$ к комплексам $Zn^{2+}$ наблюдается общее увеличение устойчивости, что происходит в результате уменьшения в этой же последовательности радиуса ионов $M^{2+}$. Порядок устойчивости, предсказанный теорией кристаллического поля и приведенный на рис. 31, соответствуют

естественному ряду устойчивости комплексов этих металлов, за исключением меди $Cu^{2+}$, и, таким образом, этот ряд можно объяснить стабилизацией кристаллическим полем. Исключение для $Cu^{2+}$ не совсем понятно, но это конечно связано с тем, что комплексам $Cu^{2+}$, чтобы достигнуть максимальной энергии стабилизации кристаллическим полем, необходимо иметь искаженную октаэдрическую структуру.

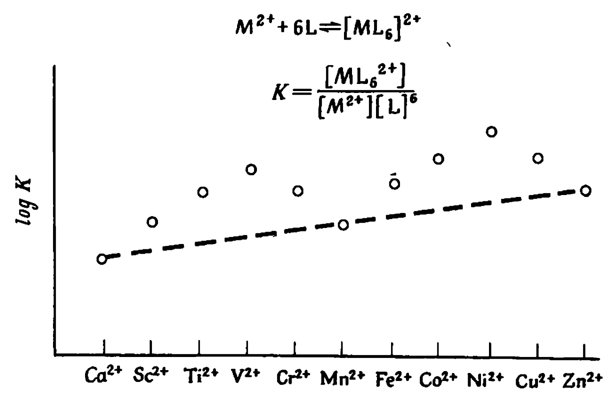


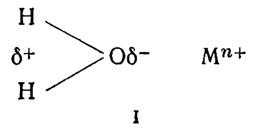

Рис. 31. Логарифмы констант устойчивости для серии комплексов $[ML_6]^{2+}$, предсказанные теорией кристаллического поля. Если не пользоваться теорией кристаллического поля, то эти значения должны укладываться на пунктирную прямую. Экспериментальные данные, отмеченные кружками, показывают два максимума.

Электростатическое влияние заряда и размеров лиганда на устойчивость комплексов также очень важно. Например, небольшие $F^-$-ионы образуют более устойчивые комплексы с $Fe^{3+}$, чем большие хлорид-ионы:

$$K_{FeF^{2+}} = 1 \times 10^6, \quad K_{FeCl^{2+}} = 2 \times 10^1.$$

Однако большинство лигандов состоит из нескольких атомов; поэтому трудно определить эффективный радиус лиганда, а следовательно, и применить критерий его размера. Интересно отметить, что большой перхлорат-ион $ClO_4^-$, имеющий заряд 1—, проявляет очень слабую тенденцию к комплексообразованию с металлами, что находится в соответствии с электростатической точкой зрения.

К числу лигандов, имеющих важное значение в химии комплексных соединений, относятся и нейтральные молекулы ($H_2O$, $NH_3$, $H_2S$ и т. д.). С точки зрения электростатики эти лиганды связываются с ионами металла за счет притяжения между отрицательно заряженным концом диполя лиганда и катионом металла (I). Более полярный лиганд будет сильнее связан с ионом металла. Вода — самый полярный из обычных лигандов, и, следовательно, можно ожидать образования акво-комплексов металлов, более устойчивых, чем комплексы с другими нейтральными лигандами. Тот факт, что вода — самый лучший растворитель для многих солей, частично является следствием образования устойчивых акво-комплексов с ионами металлов.




I

Было обнаружено, что большая основность лиганда приводит к образованию им более прочных комплексов. Основность молекулы является мерой устойчивости «комплекса», который эта молекула образует с $H^+$. Вполне естественно, что лиганды, прочно связывающие $H^+$, будут также и с ионом металла давать устойчивые комплексы. С этой точки зрения $F^-$ будет давать более устойчивые комплексы, чем $Cl^-$, $Br^-$ и $I^-$, а $NH_3$ будет лучшим лигандом, чем $H_2O$, которая в свою очередь будет лучше, чем HF. Предсказанное подтверждается для щелочных, щелочноземельных металлов и для других электроположительных металлов, таких, как первый ряд переходных элементов, а также для лантанидов и актинидов. Эти металлы часто называют *металлами класса а*.

Описанный простой электростатический подход удачно объясняет наблюдаемую опытным путем устойчивость многих комплексов металлов, а также может предсказать устойчивость других соединений. В частности, он оказывается эффективным для комплексов ионов металлов класса *а*. В комплексах, образованных ионами металлов класса *б* — ионами более электроотрицательных элементов, таких, как Pt, Au, Hg, Pb и некоторых более легких переходных

металлов с низкими степенями окисления, электростатический подход тоже важен, однако значительную роль играют и другие факторы, в частности влияние кристаллического поля на образование ковалентных связей. Например, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$ и $Cu^{2+}$ предпочтительно образуют комплекс с $NH_3$, а не с $H_2O$. Это отчасти обусловлено тем, что $NH_3$ создает большее кристаллическое поле, чем вода (разд. 5 гл. II). Аналогично установлено, что некоторые переходные элементы образуют очень устойчивые комплексы с такими лигандами, как CO, $CN^-$, $C_2H_4$ и $P(CH_3)_3$, в то время как с непереходными элементами эти лиганды образуют малоустойчивые комплексы. Устойчивость комплексов с переходными металлами можно связать со стабилизацией кристаллическим полем, вызываемым этими лигандами.

Ковалентная связь металл — лиганд становится исключительно важной в комплексах сравнительно электроотрицательных металлов, таких, как металлы подгрупп меди и цинка, а также олова и свинца. Для этих металлов электростатическое объяснение устойчивости не дает хороших результатов. Например, серебро образует нерастворимые галогениды, AgX, и устойчивые галогенидные комплексы, $AgX_2^-$ и $AgX_3^{2-}$, располагающиеся по устойчивости в порядке $I^- > Br^- > Cl^- \gg F^-$. Константы устойчивости в соответствии с уравнением (17) имеют следующие значения:

$$K_{AgF}=2, \quad K_{AgCl}=2\cdot 10^3, \quad K_{AgBr}=3\cdot 10^4, \quad K_{AgI}=10^8,$$

$$Ag^+ + X^- \rightleftarrows AgX(\text{водн.}). \qquad (17)$$

Это поведение приписывают ковалентности связи Ag — X, усиливающейся при переходе от $F^-$ к $I^-$.

Ртуть, свинец, висмут, переходные и следующие за переходными металлы образуют нерастворимые в воде сульфиды. Осаждение сульфидов является частью традиционного метода анализа при качественном определении металлов. Образование осадка можно рассматривать как образование незаряженного, нерастворимого в воде комплекса; осаждение сульфидов указывает на то, что эти металлы предпочитают серусодержащие лиганды кислородсодержащим (в данном случае предпочитают $S^{2-}$ по сравнению с $O^{2-}$). Это предпочтение можно отнести за счет ковалентного характера связи металл — сера.

Металлы *класса б* характеризуются наличием у атомов некоторого числа *d*-электронов вне электронных оболочек атомов инертного газа. Эти *d*-электроны могут образовать с атомами лиганда π-связь, и наличие такой π-связи обусловливает многие свойства комплексов металлов класса *б*. Наиболее устойчивые комплексы эти металлы образуют с теми лигандами, которые могут принимать электроны от металла, т. е. с лигандами, имеющими свободные *d*-орбиты, такие, как $P(CH_3)_3$, $S^{2-}$ и $I^-$, или с лигандами, у которых электроны, находящиеся на молекулярных орбитах, могут быть делокализованы; к числу таких лигандов относятся CO и $CN^-$ (рис. 21). Таким образом установлено, что элементы классов *а* и *б* образуют устойчивые комплексы с различными типами лигандов. Элементы класса *а* предпочитают кислород- и азотсодержащие лиганды, а также $F^-$. Элементы класса *б* образуют более устойчивые комплексы с тяжелыми элементами подгрупп азота, кислорода и фтора *.

Трудно дать всеобъемлющее объяснение устойчивости комплексов, поскольку теплота, выделившаяся по реакции (18), очень незначительна.

$$[M(H_2O)_x]^{n+} + yL \rightarrow [M(H_2O)_{x-y}L_y]^{n+} + yH_2O. \qquad (18)$$

Множество сравнительно небольших эффектов, таких, как образование π-связи, стабилизация кристаллическим полем, усиление ковалентности связи металл — лиганд, может обусловить такое количество энергии, которое достаточно, чтобы изменить процесс, который мы называем «нормальным».

Изменение энтропии имеет также большое значение в устойчивости комплекса. Реакция, в которой положительный ион, взаимодействуя с отрицательными лигандами, образует комплекс с более низким зарядом (19), протекает со значительным увеличением энтропии;это является основ-

---

* Профессор Пирсон [J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963)] назвал металлы класса *а жесткими кислотами*, а металлы класса *б мягкими кислотами*. Атомы лиганда, такие, как N, O, и F, он отнес к *жестким основаниям*, а атомы лиганда, подобные P, S и I, — к *мягким основаниям*. Самые устойчивые комплексы получаются при комбинациях жесткой кислоты с жестким основанием и мягкой кислоты с мягким основанием.

ным фактором устойчивости получающегося комплекса.

$$[M(H_2O)_n]^{3+} + L^- \longrightarrow [M(H_2O)_{n-1}L]^{2+} + H_2O \qquad (19)$$

Большое изменение энтропии возникает главным образом оттого, что каждый заряженный реактант имеет упорядоченную сольватную оболочку. Продукты реакции, имеющие более низкий заряд, сольватированы значительно меньше. Надо отметить, что факторы, увеличивающие энтропию, те же, что и повышающие устойчивость комплексов с электростатической точки зрения. Следовательно, электростатическое предсказание высокой устойчивости комплексов, образуемых небольшими и высокозаряженными ионами, может быть правильным в значительной степени за счет энтропийного эффекта.

Рассмотрение энтропии очень важно в двух других отношениях. При образовании комплекса $[ML_6]^{n+}$ из $[M(H_2O)_6]^{n+}$ замена каждой последующей молекулы $H_2O$ лигандом L все больше затрудняется. Например, ступенчатые константы устойчивости реакции (20) равны: $K_1 = 5 \cdot 10^2$, $K_2 = 1{,}3 \cdot 10^2$, $K_3 = 4 \cdot 10^1$, $K_4 = 1{,}2 \cdot 10^1$, $K_5 = 4$ и $K_6 = 0{,}8$.

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 6NH_3 \rightleftarrows [Ni(NH_3)_6]^{2+} + 6H_2O. \qquad (20)$$

Этот эффект возникает по крайней мере частично вследствие статистического характера процессов замещения (рассмотрение энтропии). Замещение одной молекулы воды молекулой аммиака уменьшает на единицу число возможных координационных мест для следующих молекул аммиака. Кроме того, чем больше молекул аммиака в комплексе, тем больше вероятность замены их молекулами воды. Оба эти фактора уменьшают вероятность образования, а следовательно, и устойчивость более высокозамещенных комплексов. Другие факторы, такие, как стерическое отталкивание между большими по объему лигандами и электростатическое взаимное отталкивание лигандов — анионов при их замещении молекул воды у положительно заряженного иона металла, также могут задерживать координирование дополнительных лигандов.

Однако есть несколько примеров, в которых начальный комплекс менее устойчив, чем более высокозамещенный.

Отклонение от регулярного уменьшения последовательных констант устойчивости в некоторых случаях можно объяснить изменением координационного числа иона металла. Константы устойчивости

$[CdBr_4]^{2-}$ равны $K_1 = 2 \cdot 10^2$, $K_2 = 6$, $K_3 = 0{,}6$, $K_4 = 1{,}2$.

Координационное число кадмия в гидратированном ионе

$$[Cd(H_2O)_3Br_3]^- + Br^- \rightleftarrows [CdBr_4]^{2-} + 3H_2O \quad (21)$$

и в $[CdBr_4]^{2-}$, вероятно, равно соответственно 6 и 4; большая величина $K_4$ по сравнению с $K_3$ может указывать на то, что реакция (21), соответствующая этой константе, включает как изменение координационного числа, так и присоединение $Br^-$. Поскольку в реакции освобождаются три молекулы воды, конечная ступень комплексообразования сопровождается значительным увеличением энтропии, а следовательно, и повышением $K_4$.

Вторым, очень важным энтропийным эффектом является большая устойчивость металлических хелатов (см. определение хелата в разд. 3 гл. I). Аммиак и этилендиамин (en) координируются ионом металла через аминный азот; с точки зрения количества теплоты, выделяющейся в реакциях комплексообразования, две молекулы $NH_3$ эквивалентны одной молекуле en. Однако комплексы этилендиамина значительно устойчивее, чем аналогичные комплексы аммиака (например, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $K_1K_2 = 6 \cdot 10^4; K_3K_4 = 5 \cdot 10^2$, $K_5K_6 = 3$. $[Ni(en)_3]^{2+}$, $K_1 = 2 \cdot 10^7$; $K_2 = 1{,}2 \cdot 10^6$; $K_3 = 1{,}6 \cdot 10^4$). Экспериментально было показано, что большая устойчивость соединений этилендиамина обусловливается большим возрастанием энтропии, связанным с их образованием.

Вообще хелатообразующие агенты дают более устойчивые комплексы, чем их монодентатные аналоги. Этот факт известен как *хелатный эффект*, и его объясняют при помощи благоприятного энтропийного эффекта для образования хелата. Качественно это понятно. Замена координированной молекулы воды молекулой $NH_3$ или en равновероятна. Однако замена второй молекулы воды другой аминной группой уже координированной молекулы этилендиамина

более вероятна, чем замена ее свободной молекулой аммиака из раствора, так как молекула en уже связана с ионом металла и свободный ее конец находится в непосредственной близости от молекулы $H_2O$, которую он заменяет. Так, образование $[Ni(en)(H_2O)_4]^{2+}$ более вероятно, чем образование менее устойчивого $Ni(NH_3)_2(H_2O)_4]^{2+}$.

Другой вариант наглядного представления более благоприятного энтропийного эффекта основан на том, что процесс, в котором увеличивается число независимых частиц, протекает с увеличением энтропии (большее число частиц влечет за собой больший возможный беспорядок). При координировании одной молекулы en освобождаются две молекулы $H_2O$; этот процесс будет протекать с благоприятным энтропийным эффектом.

Три-, тетра- и другие полидентантные лиганды могут заменять три, четыре и большее число координированных молекул воды соответственно с образованием более устойчивых комплексов. Константы устойчивости для некоторых комплексов никеля(II) с полидентатными лигандами приведены в табл. 12. Этилендиаминтетраацетат (EDTA) гек-

*Таблица 12*

**Влияние образования хелата на устойчивость комплексов** [a]

| Комплекс | $\beta_1$ | $\beta_2$ | $\beta_3$ | $\beta_4$ | $\beta_5$ | $\beta_6$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ | $5 \cdot 10^2$ | $6 \cdot 10^4$ | $3 \cdot 10^6$ | $3 \cdot 10^7$ | $1{,}3 \cdot 10^8$ | $1{,}0 \cdot 10^8$ |
| $[Ni(en)_3]^{2+}$ | $5 \cdot 10^7$ | $1{,}1 \cdot 10^{14}$ | $4 \cdot 10^{18}$ | | | |
| $[Ni(dien)_2]^{2+}$ [б] | $6 \cdot 10^{10}$ | $8 \cdot 10^{18}$ | | | | |
| $[Ni(trien)(H_2O)_2]^{2+}$ [в] | $2 \cdot 10^{14}$ | | | | | |

[a] Все значения β измерены в 1 *M* растворе KCl при 30°. Чтобы заметить эффект, нужно сравнить величины β, которые подчеркнуты одинаковой линией.

[б] dien = $H_2\dot{N}CH_2CH_2\dot{N}HCH_2CH_2\dot{N}H_2$.

[в] trien= $H_2\dot{N}CH_2CH_2\dot{N}HCH_2CH_2\dot{N}HCH_2CH_2\dot{N}H_2$.

садентатный лиганд (см. XXVII в разд. 4 гл. III) образует устойчивые комплексы с большим числом ионов металлов, включая щелочноземельные металлы (которые образуют очень нестойкие комплексы с монодентатными лигандами). Это соединение было использовано в технике под названием *секвестрен* как реагент, образующий комплексы с ионами металлов и таким образом осуществляющий контроль их концентрации в растворе. Например, EDTA дает устойчивые комплексы с ионом кальция и поэтому является прекрасным умягчителем воды. Это соединение используют так же, как аналитический реагент.

В щелочном растворе EDTA количественно реагирует с ионами некоторых металлов, образуя комплексы (22). Поэтому его можно применять для объемного определения многих металлов.

$$EDTA^{4-} + [M(H_2O)_6]^{2+} \longrightarrow [MEDTA]^{2-} + 6H_2O. \qquad (22)$$

Для определения конечной точки титрования предложено несколько очень эффективных индикаторов; такое объемное определение теперь обычно используют в химическом анализе.

Хелаты металлов содержат циклы атомов (см. II). Было установлено, что устойчивость комплексного иона зависит от числа атомов в цикле. Было обнаружено, что для лиган-

II

дов, не имеющих двойных связей, наиболее устойчивые комплексы образуются, когда число атомов в цикле равно пяти. Лиганды с двойными связями, такие, как ацетилацетон, образуют очень устойчивые комплексы с шестичленными циклами. Найдено, что хелатные циклы могут состоять из четырех или более чем из шести атомов, но они относительно нестойки и редко встречаются.

В настоящее время имеется множество сведений об устойчивости комплексов. Оно позволяет оценить факторы, влияющие на устойчивость комплексов металлов. Некоторые из этих факторов были уже рассмотрены в данной главе, и, возможно, полезно их кратко суммировать. Во-первых, устойчивость комплекса, очевидно, зависит от природы металла и лиганда. В отношении иона металла важными являются следующие факторы:

1. Размер и заряд. Вследствие значительного влияния электростатических сил в этих системах меньший по величине и больший по заряду ион металла образует более прочный комплекс. Таким образом, большое отношение заряда к радиусу иона металла обусловливает образование устойчивого комплекса.

2. Эффект кристаллического поля. Энергия стабилизации кристаллическим полем имеет большое значение в устойчивости комплексов переходных металлов, и, оказывается, она обусловливает естественный порядок устойчивости комплексов первого ряда переходных металлов (рис. 31).

3. Металлы классов *а* и *б*. Более электроположительные металлы, например Na, Ca, Al, лантаниды, Ti и Fe, относятся к классу *а*. Менее электроположительные металлы, например Pt, Pd, Hg, Pb и Rh, принадлежат к классу *б*. Металлы класса *а* образуют наиболее устойчивые комплексы с лигандами, у которых донорными атомами являются элементы подгрупп N, O или F; металлы класса *б* предпочтительно соединяются с лигандами, в которых донорными атомами являются более тяжелые элементы подгрупп N, O или F. Предполагают, что устойчивость комплексов металлов класса *б* является следствием значительной доли ковалентности связей металл — лиганд и переноса электронной плотности от металла к лиганду посредством $\pi$-связи.

Изучая роль лиганда в устойчивости комплексов, важно иметь в виду следующие факторы:

1. Сила основности. Большая основность лиганда вызывает большую устойчивость комплексов, образуемых лигандами с металлами класса *а*.

2. Хелатный эффект. Устойчивость хелата больше, чем его нехелатного аналога, например $[Ni(en)_3]^{2+} > > [Ni(NH_3)_6]^{2+}$. Более характерное хелатообразование при-

водит к более устойчивым системам; например, очень устойчивы комплексы гексадентантного лиганда EDTA.

3. Размер хелатного цикла. Наиболее устойчивые хелатные комплексы образуются для лигандов с насыщенными связями в случае пятичленных циклов, а для лигандов с ненасыщенными связями — в случае шестичленных циклов.

4. Стерическое напряжение. Вследствие стерических факторов объемные лиганды образуют менее устойчивые комплексы с металлами, чем аналогичные, но меньшие по объему лиганды; например, $H_2NCH_2CH_2NH_2$ образует более устойчивые комплексы, чем $(CH_3)_2NCH_2CH_2N(CH_3)_2$. Напряжение иногда обусловлено геометрией лиганда в сочетании со стереохимией комплекса. Например, молекула $H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$ может координироваться четырьмя атомами азота по углам квадрата, а $N(CH_2CH_2NH_2)_3$ не может; поэтому неразветвленная цепь тетраамина образует более устойчивые комплексы с $Cu^{2+}$, чем амин с разветвленной цепью, который не может уложиться в плоский квадрат.

Величины заряда, размер, стабилизация кристаллическим полем и их влияние на устойчивость комплексов металлов существенно важны для химии координационных соединений. Например, окислительный потенциал ионов металлов заметно изменяется при изменении типа лиганда (табл. 13). При замене молекул $H_2O$ в комплексах $Fe^{2+}$ и $Co^{2+}$ лигандами $CN^-$, EDTA или $NH_3$ тенденция к окисле-

*Таблица 13*

**Окислительные потенциалы некоторых комплексов кобальта и железа**

| Реакция | Окислительный потенциал, *в* |
|---|---|
| $[Fe(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{3+} + e$ | −0,77 |
| $[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow [Fe(CN)_6]^{3-} + e$ | −0,36 |
| $[FeEDTA]^{2-} \rightarrow [FeEDTA]^{-} + e$ | +0,12 |
| $[Co(H_2O)_6]^{2+} \rightarrow [Co(H_2O)_6]^{3+} + e$ | −1,84 |
| $[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightarrow [Co(NH_3)_6]^{3+} + e$ | −0,10 |

нию этих ионов до состояния $M^{3+}$ заметно возрастает. Перечисленные лиганды образуют с ионами $M^{3+}$ значительно более прочные комплексы, чем с ионами $M^{2+}$, что и способствует окислению. В частности, это справедливо для $Co^{2+}$-систем. Комплекс $[Co(H_2O)_6]^{3+}$ будет окислять воду до $O_2$; наоборот, водные растворы солей $Co^{2+}$ легко окисляются кислородом воздуха в комплексы $[Co(III)L_6]$ в присутствии лигандов, таких, как $NH_3$, $CN^-$ или $NO_2^-$. Значительное изменение окислительного потенциала из-за присутствия этих лигандов вызвано тем, что они создают большее кристаллическое поле, чем вода; это способствует превращению высокоспиновых $d^7$-комплексов $Co^{2+}$ в низкоспиновые $d^6$-комплексы $Co^{3+}$ с высокой стабилизацией кристаллическим полем.

### 3. Определение констант устойчивости

Выводы, которые были сделаны относительно устойчивости комплексов, следуют из сопоставления значений констант их устойчивости. Экспериментальное определение констант устойчивости — важная, но часто трудная задача. Вероятно, самая большая трудность заключается в установлении вида частиц, действительно находящихся в растворе при равновесии. Многие ранние исследования были опровергнуты более поздними работами, установившими, какие вещества и равновесия не были учтены. Константы равновесия определяли множеством различных методов. Обычно готовят раствор, содержащий ион металла и лиганд, и через некоторое время, достаточное для приведения системы в равновесие, измеряют концентрацию веществ в растворе.

Из выражения константы равновесия (23) ясно, что ее можно вычислить, если измерить равновесные концентрации A, B и C.

$$A + B \rightleftarrows C,$$

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}. \qquad (23)$$

Действительно, в простой системе (23), если известны количества A и B до начала реакции и затем измерена равновесная концентрация A, B или C, то можно установить

концентрации двух других веществ и вычислить константу равновесия. Во всех системах, содержащих комплексы, при равновесии существует большое число видов комплексов. В этих случаях необходимо экспериментально измерять концентрацию более одного вида частиц. Соответствующие вычисления иногда утомительны, но обычно просты. Для более сложных систем с успехом применяют счетные машины.

Измерение равновесных концентраций веществ осложняется тем, что это определение не должно нарушать равновесия. Например, в случае реакции (24) концентрацию ионов $Cl^-$ в растворе нельзя измерить осаждением в виде AgCl.

$$[Co(H_2O)_6]^{2+} + Cl^- \rightleftarrows [Co(H_2O)_5Cl]^+ + H_2O. \qquad (24)$$

Добавление иона $Ag^+$ приведет к осаждению не только свободного хлорид-иона, но и удалит $Cl^-$ из комплекса.

Вторая трудность возникает оттого, что константы равновесия должны быть выражены через активности, а не через концентрации. Поскольку активность и концентрация в очень разбавленных растворах численно равны, то можно избежать этой трудности, поддерживая концентрации всех веществ низкими. Практически это редко можно осуществить. Другой способ обойти эту трудность заключается в определении констант устойчивости серии растворов, каждый из которых содержит различные количества «некомплексообразующей» соли типа $NaClO_4$. В этом случае среда в растворе отклоняется от «идеальности», главным образом за счет ионов $Na^+$ и $ClO_4^-$, и неравенство коэффициентов активности единице большей частью обусловливается этими ионами. Экстраполяцией концентрации соли к нулю находят константу устойчивости в среде с коэффициентом активности, равным единице.

Часто результаты исследования равновесия получают для относительно концентрированных растворов и не делают попыток по величинам концентрации найти активности. Константы равновесия, вычисленные с использованием концентраций, а не активностей, называют *концентрационными константами*; они количественно точны только для тех условий, при которых их определяли. Однако в большинстве случаев сравнение концентрационных констант,

полученных в одинаковых экспериментальных условиях, дает надежную информацию об относительной устойчивости аналогичных систем. Это важно для понимания того факта, что истинную константу устойчивости можно использовать в случае количественного вычисления концентраций только для очень разбавленных растворов или для растворов с известными коэффициентами активности. Концентрационные константы можно использовать при вычислении концентраций веществ в растворе, но последние будут количественно верными только для тех условий, в которых была определена константа. Поэтому чаще всего эти константы используют при полуколичественном исследовании.

Концентрацию веществ в растворе можно измерять многими методами, которые не нарушают равновесия при исследовании. Самыми распространенными являются спектрофотометрические и электрометрические методы. Первые основаны на поглощении света изучаемыми веществами, вторые — на электрохимических свойствах исследуемых систем. Применение спектрофотометрического метода можно продемонстрировать на примере изучения равновесия $Fe^{3+}$ — $NCS^-$ (25).

$$Fe^{3+} + NCS^- \rightleftarrows Fe(NCS)^{2+}. \qquad (25)$$

Ион $Fe^{3+}$ и тиоцианат-ион, взятые порознь, в растворе почти бесцветны, а комплекс $FeNCS^{2+}$ окрашен в яркий красно-оранжевый цвет; это значит, что индивидуальные ионы не поглощают видимый свет, а комплекс $FeNCS^{2+}$ поглощает. Интенсивность окраски непосредственно зависит от концентрации $FeNCS^{2+}$ и может быть использована для измерения концентрации этих ионов в растворе. Если к раствору добавить известные количества $Fe^{3+}$ и $NCS^-$ и затем определить количество $FeNCS^{2+}$, измерив интенсивность окраски раствора, то можно вычислить $[Fe^{3+}]$ и $[NCS^-]$:

$$[Fe^{3+}] = [Fe^{3+}]_0 - [FeNCS^{2+}] \quad \text{и} \quad [NCS^-] = [NCS^-]_0 - [FeNCS^{2+}],$$

где $[Fe^{3+}]_0$ и $[NCS^-]_0$ — первоначальные значения концентраций $Fe^{3+}$ и $NCS^-$. Константу равновесия можно вычислить по уравнению (26). Следует отметить, что измерения

в действительности значительно сложнее, чем может пока-

$$K = \frac{[FeNCS^{2+}]}{[Fe^{3+}][NCS^-]} \quad (26)$$

заться, судя по описанию, так как в растворе присутствует и комплекс типа $[Fe(NCS)_2]^+$. Можно поставить эксперимент в присутствии избытка $Fe^{3+}$ и пренебречь концентрацией более высоких комплексов, считая, что в растворе в основном будут находиться только $Fe^{3+}$ и $FeNCS^{2+}$.

Самым простым электроаналитическим способом определения константы устойчивости является метод с применением стеклянного электрода. Этот прибор — основная составная часть обычного лабораторного pH-метра, используемого для определения активности ионов $H^+$ в растворе; поэтому со стеклянным электродом изучают только равновесия, включающие изменение $[H^+]$. Я. Бьеррум — профессор Копенгагенского университета,— еще будучи студентом, определил этим методом константы устойчивости большого числа амминных комплексов. Концентрация $NH_3$ в растворе связана с $[H^+]$ константой равновесия кислотной диссоциации $NH_4^+$ (27). В кислом растворе вели-

$$NH_4^+ \rightleftarrows NH_3 + H^+,$$

$$K = \frac{[NH_3][H^+]}{[NH_4^+]}, \quad [NH_3] = K[NH_4^+]\frac{1}{[H^+]} \quad (27)$$

чина $[NH_4^+]$ велика по сравнению с $[NH_3]$; таким образом, $[NH_4^+]$ практически не изменяется при увеличении $[H^+]$. В кислых растворах

$$[NH_3] = K[NH_4^+]\frac{1}{[H^+]} = K'\frac{1}{[H^+]}.$$

Отсюда следует, что при соответствующих условиях, измеряя $[H^+]$ стеклянным электродом, можно прямо измерить $[NH_3]$. Этим методом были определены константы устойчивости системы $Ag^+ — NH_3$ [(28), (29)].

$$Ag^+ + NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)]^+ \qquad K_1, \quad (28)$$

$$[Ag(NH_3)]^+ + NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+ \qquad K_2. \quad (29)$$

Опыты проводили при 30,0°; растворы готовили с различными небольшими концентрациями $NH_3$ и $Ag^+$. Измеряли

величину pH каждого раствора и вычисляли по уравнению (27) концентрацию свободного $NH_3$. Некоторые данные приведены в табл. 14. При помощи уравнения (30)

*Таблица 14*

**Значения pH, использованные для определения констант устойчивости комплексов в водном растворе в системе $Ag^+ - NH_3$** [a]

| $[Ag^+]_0$ | $[NH_3]_0$ | pH | $[H^+]$ | $[NH_3]$ | $\bar{n}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,0200 | 0,00502 | 4,970 | $10,7 \cdot 10^{-6}$ | $0,88 \cdot 10^{-4}$ | 0,246 |
| 0,0200 | 0,01504 | 5,372 | $4,25 \cdot 10^{-6}$ | $2,21 \cdot 10^{-4}$ | 0,740 |
| 0,0200 | 0,03012 | 5,793 | $1,61 \cdot 10^{-6}$ | $5,83 \cdot 10^{-4}$ | 1,477 |
| 0,0200 | 0,05022 | 6,342 | $0,455 \cdot 10^{-6}$ | $20,6 \cdot 10^{-4}$ | 1,895 |

[a] Данные приведены для $t=30°$ в присутствии $2M$ $NH_4NO_3$.

по экспериментальным данным можно определить среднее число молекул аммиака ($\bar{n}$), связанных с $Ag^+$. График зависимости $\bar{n}$ от концентрации свободного $NH_3$ показан на

$$\bar{n} = \frac{[NH_3]_0 - [NH_3]}{[Ag^+]} \quad (30)$$

рис. 32. На основании данных этого рисунка можно заключить, что при концентрации свободного аммиака выше $10^{-2}$ $M$ преобладающим комплексом является $[Ag(NH_3)_2]^+$, в то время как при концентрации свободного аммиака ниже $10^{-4}$ $M$ в растворе преобладает ион серебра. Комплекс $[Ag(NH_3)]^+$ присутствует только в очень узком интервале концентраций $NH_3$. По этим экспериментальным данным были вычислены константы устойчивости $K_1 = 2,5 \cdot 10^3$ и $K_2 = 8,3 \cdot 10^3$. Вычисления очень утомительны и не приведены здесь. Отметим лишь, что эти данные являются вторым примером исключения из общего правила, когда $K_1 > K_2 > K_3$ (разд. 2 гл. V); в рассматриваемом случае вторая последовательная константа больше первой.

Выше были кратко описаны два метода определения констант устойчивости. Для этих целей пригодны и многие другие приемы. Например, довольно распространены методы с применением радиоактивных изотопов и использование жидкостной экстракции (жидкость — жидкость) или ионного обмена. Практически любой метод измерения концентрации можно применить для определения констант устойчивости.

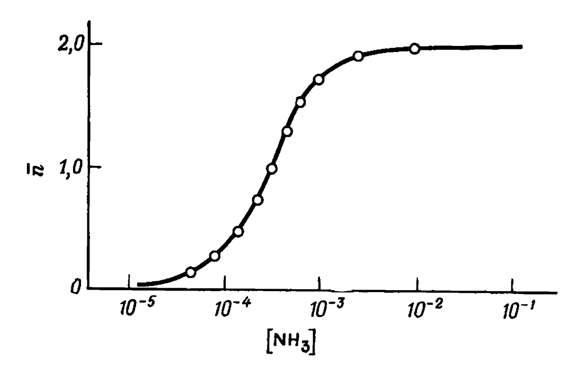



Рис. 32. Среднее число молекул $NH_3$, связанных с одним ионом $Ag^+$, в зависимости от концентрации свободного аммиака в растворе. Данные приведены для 30° и 2,0*M* раствора $NH_4NO_3$.

Устойчивость комплексов в растворе — один из важных аспектов химии металлов в растворах. Вопросы, связанные со структурой растворителя, строением и природой гидратной оболочки растворенных частиц, реакциями между растворенными частицами в растворе и устанавливающимся затем равновесием, давно уже интересовали химиков. Собрано множество экспериментальных данных и тщательно разработаны теории для объяснения их. И несмотря на эти усилия, исследования химии растворов далеко не закончены. Пока еще нет подробных сведений о числе молекул воды, окружающих большинство ионов в водном растворе, нет и надежных значений констант устойчивости для многих соединений, особенно малопрочных или, наоборот, очень прочных комплексов,

**Упражнения**

1. а) Напишите все последовательные ($K$) и общие ($\beta$) константы устойчивости для следующих реакций. б) Оцените, какая из последовательных констант будет самой большой. в) Предскажите, какая из всех последовательных констант будет самой маленькой.

$$Ni^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows [Ni(CN)_4]^{2-} \text{ (диамагн.)},$$

$$Ag^+ + 2NH_3 \rightleftarrows [Ag(NH_3)_2]^+,$$

$$Cr^{3+} + 3en \rightleftarrows [Cr(en)_3]^{3+},$$

$$Fe^{3+} + 4Cl^- \rightleftarrows [FeCl_4]^-.$$

2. Перечисленные ниже соединения были растворены в 100 *мл* воды:

$1{,}00 \cdot 10^{-3}$ моля dien ($H_2NCH_2CH_2NHCH_2CH_2NH_2$) и

$5{,}00 \cdot 10^{-3}$ моля $Ni(ClO_4)_2$.

а) Вычислите концентрацию $[Ni(dien)]^{2+}$ в растворе (можно предположить, что концентрация $[Ni(dien)_2]^{2+}$ много меньше концентрации либо $Ni^{2+}$, либо $[Ni(dien)]^{2+}$).

б) Вычислите концентрацию $Ni^{2+}$ в растворе.

в) Определите концентрацию $[Ni(dien)_2]^{2+}$ в растворе. $K_1 = 5{,}0 \cdot 10^{10}$; $K_2 = 1{,}6 \cdot 10^8$.

3. Из качественного анализа известно, что AgCl растворим в избытке водного раствора аммиака, в то время как AgI нет. Это обусловлено устойчивостью комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$, достаточно высокой, чтобы растворить AgCl, но недостаточной для растворения AgI. К раствору, содержащему 0,15 *M* $Cl^-$, 0,15 *M* $I^-$ и 5 *M* $NH_3$, добавили твердого $AgNO_5$ в количестве, эквивалентном сумме концентраций $Cl^- + I^-$. Вычислите, будет ли осаждаться AgCl или AgI.

$$\text{Пр}(AgCl) = 1{,}7 \cdot 10^{-10},$$

$$\text{Пр}(AgI) = 8{,}5 \cdot 10^{-17},$$

$$\beta_2([Ag(NH_3)_2]^+) = 1{,}5 \cdot 10^7.$$

4. а) Вычислите, будет ли осаждаться PbS из раствора, содержащего 0,5*M* $EDTA^{4-}$, 0,001*M* $S^{2-}$ и 0,01*M* $Pb^{2+}$.

б) Проведите аналогичные вычисления для $Ni^{2+}$, $Co^{2+}$, $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$.

| Катион | $K[M(EDTA)]^{2-}$ | Пр[MS] |
|---|---|---|
| $Pb^{2+}$ | $2 \cdot 10^{18}$ | $2,5 \cdot 10^{-27}$ |
| $Ni^{2+}$ | $3,6 \cdot 10^{18}$ | α-NiS $3,2 \cdot 10^{-19}$ |
| $Co^{2+}$ | $1,6 \cdot 10^{16}$ | α-CoS $4,0 \cdot 10^{-21}$ |
| $Zn^{2+}$ | $3,9 \cdot 10^{16}$ | α-ZnS $1,6 \cdot 10^{-24}$ |
| $Cd^{2+}$ | $2,6 \cdot 10^{16}$ | $7,9 \cdot 10^{-27}$ |

## ЛИТЕРАТУРА

Бьеррум Я., Образование амминов металлов в водном растворе, ИЛ, Москва, 1961.

Martell A. E., Calvin M., Chemistry of the Metal Chelate Compounds, Prentice-Hall, Englewood Cleffs, New York, 1952.

Chaberek S., Martell A. E., Sequestering Agents, Wiley-Interscience, New York, 1959.

Россотти Ф., Россотти Х., Определение констант устойчивости и других констант равновесия в растворах, изд. «Мир», Москва, 1965.

Данные по константам устойчивости комплексов регулярно сообщаются в научной литературе. Несколько лет назад они были собраны в форме таблиц и опубликованы в двух томах. Том III этой серии должен скоро выйти в свет.

Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L. G. (eds.), Stability Constants of Metal-Ion Complexes: Part I, Organic Ligands; Part II, Inogranic Ligands, Chemical Society of London, 1957, 1958.

# VI

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Вероятно, самое важное применение комплексы металлов имеют в каталитических реакциях. Изучение ферментов (физиологических катализаторов) показывает, что часть реакций в биологических системах включает комплексообразование с ионом металла. Некоторые процессы в промышленности катализируются комплексами металлов. В гл. I было упомянуто, что в производстве полиэтилена в качестве катализаторов используют комплексы алюминия и титана. Реакция олефинов с окисью углерода и водородом протекает в присутствии комплекса кобальта (1). Последняя очень важная реакция — оксосинтез — была подробно изучена; известно, что катализатором является $HCo(CO)_4$, который регенерируется в процессе самой реакции. Окис-

$$CH_3CH{=}CH_2+CO+H_2 \xrightarrow{Co} CH_3CH_2CH_2CHO \qquad (1)$$

ление воздухом этилена до ацетальдегида легко протекает в присутствии системы катализаторов $PdCl_2$ — $CuCl_2$ (2). Этот промышленный процесс зависит от образования про-

$$CH_2{=}CH_2+{}^1/_2O_2 \xrightarrow[CuCl_2]{PdCl_2} CH_3CHO \qquad (2)$$

межуточного комплекса $[Pd(C_2H_4)(OH)Cl_2]^-$. Эти и многие другие новые области применения комплексов металлов вызывают интерес химиков-исследователей и увеличивают производительность и разносторонность химической промышленности. Чтобы использовать комплексы металлов, необходимо изучить реакционные процессы более детально. В этой главе проиллюстрирован подход к таким вопросам, приведены примеры достижений в этой области, а также предложены некоторые теории реакций.

В предыдущих главах было рассмотрено большое число реакций координационных соединений. В некоторых случаях координационные соединения получались из более простых веществ, другие реакции иллюстрировали превращение одних координационных соединений в другие. В гл. V было показано, что константы равновесия этих реакций зависят от количества выделившейся теплоты и степени возникшего беспорядка (энтропии). Выделение теплоты и благоприятное изменение энтропии — необходимые условия течения реакций. Однако скорость реакции должна быть достаточно большой, чтобы реакция осуществилась. Реакции могут идти с различной скоростью; некоторые идут неизмеримо медленно, другие — настолько быстро, что только недавно удалось измерить их скорость.

Некоторые реакции, например экзотермическое взаимодействие $H_2$ и $O_2$ с образованием $H_2O$, не идут, пока не будет подожжена реакционная смесь. Другие, менее экзотермические реакции, например эндотермическое растворение солей в воде, проходят быстро при комнатной температуре. Это указывает на то, что скорость реакции не обязательно зависит от количества выделившейся теплоты. Реакции со значительно смещенным состоянием равновесия в сторону продуктов реакции не всегда характеризуются большой скоростью. *Скорость химической реакции зависит от пути, по которому осуществляется превращение исходных веществ в конечные продукты* (*механизма реакции*). Знание механизма реакции часто позволяет понять ее режим. Практически более важно именно то, что путем изучения скорости реакции можно получить много сведений о механизме реакции.

## 1. Скорость реакции

Скорость реакции типа (3) можно представить как функцию уменьшения числа молей исходных веществ $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ и $H_2O$ в секунду (или в какую-либо другую

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + H_2O \rightarrow [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} + Cl^- \quad (3)$$

единицу времени) или увеличения числа молей продуктов реакции $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ или $Cl^-$ в секунду. Поскольку вступление в реакцию 1 моля $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ вызывает

появление 1 моля $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ и 1 моля $Cl^-$, эти три способа выражения скорости приводят к одному и тому же численному результату. Вообще *скорость какой-либо реакции можно определить как изменение концентрации одного из исходных веществ или продуктов реакции в единицу времени.*

Удобным способом количественного выражения скорости реакции является понятие о периоде полупревращения.

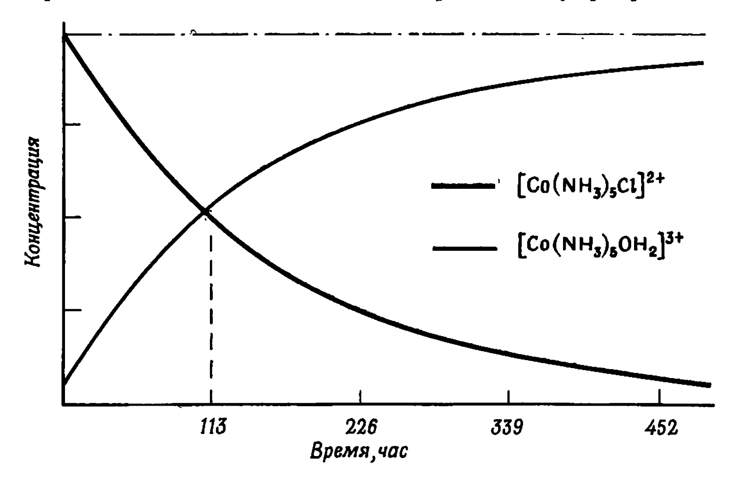



Рис. 33. Зависимость концентраций исходных и конечных комплексов для реакции (3) от времени при 25°.

*Периодом полупревращения* реакции считают промежуток времени, в течение которого расходуется половина исходного вещества или образуется половина конечного продукта. Найдено, что период полупревращения реакции (3) при 25° равен 113 *час*. Это значит, что если растворить в воде при 25° соль, содержащую ионы $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, то через 113 *час* в растворе останется только половина $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, половина же превратится в $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ и $Cl^-$ (рис. 33). После следующих 113 *час* прореагирует еще половина оставшегося $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, и в растворе останется только четверть первоначально взятого количества и т. д. Несмотря на то что вода участвует в этой реакции, ее количество в первые 113 *час* не уменьша-

ется вдвое, поскольку как растворитель она находится в большом избытке. Концентрации же $[Co(NH_3)_5H_2O]^{3+}$ и $Cl^-$ будут равны половинам тех величин, которые они имели бы, если бы реакция прошла полностью.

## 2. Уравнения для скорости реакций

Определив понятие скорости реакции, посмотрим, что можно о ней узнать из рассмотрения механизма реакции. Простейший тип реакций, которые можно себе представить,— это реакция изомеризации (4) и диссоциации (5).

$$A \longrightarrow A', \qquad (4)$$

$$A \longrightarrow B+C. \qquad (5)$$

Реакции этого типа могут идти более сложным путем через образование промежуточных соединений; однако сначала рассмотрим самый простой механизм, по которому А непосредственно переходит в A′ (или в B + C). В этом случае следует ожидать, что скорость реакции будет зависеть только от концентрации А. Чем больше молекул А присутствует, тем больше вероятность того, что одна молекула вступит в реакцию. Таким образом, скорость реакции прямо пропорциональна концентрации А (6). Это можно записать, используя постоянную $k$, которая называется *константой скорости* и является числом, характеризующим

$$\text{Скорость} \propto [A] \qquad (6)$$

скорость реакции при данной температуре (7). Для быстро идущих реакций $k$ — большая величина; для медленных

$$\text{Скорость} = k[A] \qquad (7)$$

реакций $k$ очень мала. Существует большое число реакций, для которых применимо такое простое выражение скорости реакции, например, превращение в метанольном растворе *цис*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ в *транс*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$ (8). Скорость превращения *цис*-изомера в *транс*-изомер равна произведению константы скорости реакции на концентрацию *цис*-изомера (9).

$$\textit{цис}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]^+ \xrightarrow{k} \textit{транс}\text{-}[Co(en)_2Cl_2]^+ \qquad (8)$$

$$\text{Скорость} = k[\textit{цис}\text{-}Co(en)_2Cl_2^+]. \qquad (9)$$

Реакция может идти и более сложным путем (10). При таком механизме A превращается в A′ через промежуточное соединение E (10а), которое затем переходит в A′ (10б). Образование E должно явиться следствием соударения

$$A + D \xrightarrow{\text{Медленно}} E \ (а), \qquad E \xrightarrow{\text{Быстро}} A' + D \ (б) \qquad (10)$$

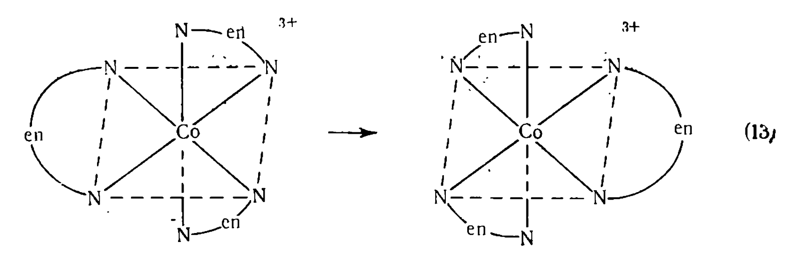
молекул A и D. Скорость этого процесса будет пропорциональна концентрации A и D (11), так как вероятность соударения их молекул непосредственно зависит от их

$$\text{Скорость образования E} \propto [A][D] \qquad (11)$$

концентрации. В многоступенчатом процессе общая скорость реакции определяется скоростью самой медленной ступени реакции, которая называется *скорость определяющей ступенью*. Если диссоциация E происходит значительно быстрее, чем его образование, A′ и E будут получаться одинаково быстро, и, следовательно, скорость образования A′ будет равна скорости образования E. Переписав выражение для E, найдем скорость образования A′ (12).

$$\text{Скорость} = k[A][D]. \qquad (12)$$

Вещество D не расходуется в реакции, но скорость реакции зависит от его концентрации; это вещество называют *катализатором*. Внутримолекулярное превращение (13) оптических изомеров $[Co(en)_3]^{3+}$ катализируется $[Co(en)_3]^{2+}$, и выражение скорости этой реакции имеет вид, представленный уравнением (14). Известно, что скорость определяющей ступенью в реакции (13) является перенос электрона от $[Co(en)_3]^{2+}$ к $[Co(en)_3]^{3+}$ (разд. 8 гл. VI).




$$\text{Скорость} = k[Co(en)_3^{3+}][Co(en)_3^{2+}]. \qquad (14)$$

Третий, но самый маловероятный механизм реакции показан уравнениями (15) и (16). Он заключается в медленном образовании промежуточного соединения E путем

$$A + D + D \xrightarrow{\text{Медленно}} E, \qquad (15)$$

$$E \xrightarrow{\text{Быстро}} A' + 2D. \qquad (16)$$

соударения молекулы A с двумя молекулами D (15). Скорость образования E и A′, если E разлагается и образуется с одинаковой быстротой, дана выражением (17). Соударение

$$\text{Скорость} = k[A][D][D] = k[A][D]^2 \qquad (17)$$

трех частиц очень маловероятно; следовательно, такие реакции очень медленны и крайне редки.

Выражение для скорости реакции, написанное для трех различных способов превращения A в A′, называют *уравнением скорости реакции*. Оно описывает влияние концентрации на скорость реакции. Уравнение скорости реакции *первого порядка* имеет вид (7); говорят, что скорость реакции (или просто реакция) *подчиняется уравнению первого порядка* относительно A или просто является реакцией первого порядка относительно [A]. О реакциях, подчиняющихся *уравнению скорости второго порядка* (12), говорят, что они являются реакциями первого порядка относительно [A] и относительно [D]. *Уравнение скорости третьего порядка* (17) указывает, что реакция, протекающая по этому закону, является реакцией первого порядка по отношению к [A] и *второго порядка* по отношению к [D].

Порядок реакции зависит от числа видов частиц и от степени, в которой концентрация каждого вида частиц входит в уравнение скорости. Часто порядок реакции равен числу соударяющихся частиц в скорость определяющей ступени реакции. В дальнейшем будет приведено несколько примеров, в которых порядок реакции меньше числа частиц, участвующих в скорость определяющей ступени реакции. Из всего сказанного выше ясно, что уравнение скорости реакции нельзя написать на основании лишь стехиометрического уравнения реакции. Так, уравнение скорости реакции $A \rightarrow A'$ может содержать концентрации таких видов частиц, которые не входят в уравнение химической

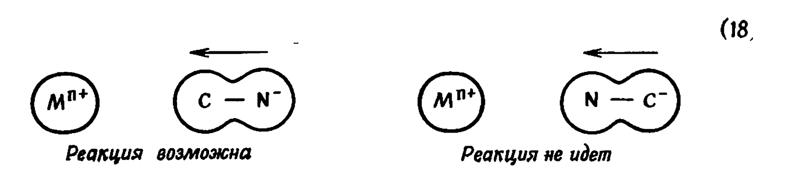
реакции; также не всегда обязательно включать в него концентрацию A или A′. Если экспериментально установить уравнение скорости реакции, то можно узнать, какие частицы участвуют в скорость определяющей ступени реакции, а следовательно, получить необходимые сведения о механизме реакции.

### 3. Эффективные соударения

Если можно предсказать константы скорости, то можно определить, какие реакции протекают быстро, а какие практически не идут. Для теоретического рассмотрения констант скорости следует прибегнуть к теории соударений. Скорость реакции дана уравнением скорости, которое состоит из константы скорости и концентрации веществ, участвующих в самой медленной ступени реакции. Зависимость скорости реакции от концентрации в уравнении скорости связана с вероятностью соударения между молекулами реагирующих веществ. Если каждое соударение приводило бы к реакции, константа скорости не имела бы принципиального значения. В действительности же в большинстве реакций многие соударения не эффективны; таким образом, константа скорости является мерой эффективности соударения, и ее величина зависит главным образом от пространственной ориентации и энергии молекул при соударении.

Чтобы осуществилась реакция, должна быть подходящей геометрия соударения. Так, для осуществления реакции между молекулами или ионами, имеющими несферическую форму, частицы при соударении должны быть определенным образом ориентированы в пространстве. Например, цианид-ион для образования связи металл — углерод должен приблизиться к иону металла той стороной, где находится атом углерода (18)

(18)



Геометрия реакции — важный фактор для реакций в газовой фазе, но она не менее важна и в растворе. Молекулы в растворе находятся в окружении молекул растворителя, и, следовательно, они обычно много раз соударяются с ними, прежде чем продвинутся в другое место. Таким образом, до того как ион $CN^-$ подойдет к иону металла, он много раз столкнется с молекулами воды, прежде чем выйдет из их окружения; почти наверное, некоторые из этих соударений приведут к ориентации, необходимой для реакции.

Самым важным фактором, определяющим скорость большинства реакций, является *энергия соударения*. В реакции аммиака с водным раствором $Ag^+$ молекулы $NH_3$ должны занять место координированных молекул воды. Соударение должно обусловить необходимую для этого процесса энергию; в противном случае реакция идти не будет. Если молекулы использовали энергию, полученную ими при соударении, и пришли в такое состояние, что реакция будет идти без дальнейшего добавления энергии, то говорят, что образовался *активный комплекс*. Количество энергии, необходимое для образования активного комплекса, называют *энергией активации* (рис. 34). В реакциях с малой энергией активации большинство столкновений в энергетическом отношении будут достаточны для течения реакции. Очень высокая энергия активации приводит к тому, что большинство столкновений не эффективны. Величина константы скорости реакции вообще тем больше, чем меньше величина энергии активации. Механизм реакции определяет конфигурацию и энергию активного комплекса, а следовательно, и энергию активации и скорость реакций.

Реакции, характеризующиеся высокими энергиями активации, можно ускорить повышением температуры или использованием катализатора. Повышение температуры увеличивает скорость реагирующих частиц и, следовательно, интенсивность их соударений. С другой стороны, катализатор так изменяет механизм реакции, что новый активный комплекс, в котором находится катализатор, образуется при более низких энергиях соударений.

Реакция может идти также и по механизму, не предусматривающему соударения. В таких реакциях пространственная ориентация молекул при соударениях, конечно, не влияет на скорость реакции. Однако простые реакции

этого типа характеризуются определенной энергией активации. Для приобретения конфигурации активного комплекса реагирующая молекула должна накопить энергию за счет соударений с соседними молекулами (молекулами растворителя) или за счет поглощения лучистой энергии, и только тогда реакция может идти. Константа скорости

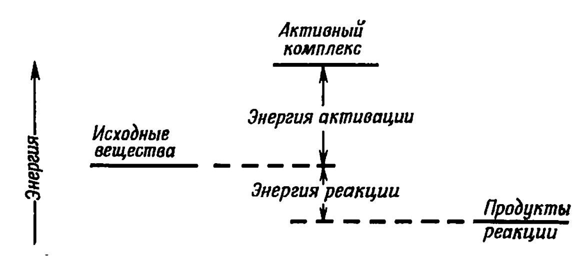



Рис. 34. Относительные энергии исходных веществ, активного комплекса и продуктов реакции.

этого типа процессов будет мерой того, насколько часто молекулы будут накапливать достаточную для реакции энергию.

Для всех реакций можно предположить множество механизмов; тот, который найден, является обеспечивающим в условиях эксперимента самую быструю реакцию. Процессы, идущие более медленно, дают небольшой или ничтожный вклад в общую реакцию.

## 4. Инертные и лабильные комплексы

Комплексы, в которых лиганды быстро замещаются на другие, называются *лабильными комплексами*; те, у которых такое замещение проходит медленно, называются *инертными*. Чтобы установить количественное различие, Генри Таубе, профессор Университета в Станфорде, предложил комплексы, в которых замещение лигандов протекает менее чем за одну минуту, называть лабильными. Условия реакции: температура 25° и концентрация 0,1 *M* исходных реагентов. Несмотря на то что часто устойчивые комплексы инертны, а неустойчивые лабильны, все же это не всегда выполняется. Ион цианида образует с $Ni^{2+}$ и $Hg^{2+}$

очень устойчивые комплексы. Устойчивость их следует из того, что равновесие (19) сдвинуто далеко вправо и что ион $Ni^{2+}$ предпочитает в качестве лигандов ионы $CN^-$, а не

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + 4CN^- \rightleftarrows [Ni(CN)_4]^{2-} + 6H_2O. \quad (19)$$

молекулы $H_2O$. Однако если в раствор добавить цианид-ион, меченный $^{14}C$, то он почти мгновенно перейдет в комплекс * (20). Таким образом, устойчивость этого комплекса не обеспечивает его инертности.

$$[Ni(CN)_4]^{2-} + 4^{14}CN^- \rightleftarrows [Ni(^{14}CN)_4]^{2-} + 4CN^-. \quad (20)$$

Гексаамминкобальт(III) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ не устойчив в кислом растворе — происходит почти полное его превращение в $[Co(H_2O)_6]^{2+}$, $NH_4^+$ и $O_2$ (21). Однако $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ может существовать при комнатной температуре в кислом растворе без заметного разрушения несколько суток.

$$4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 20\,H^+ + 26\,H_2O \longrightarrow 4[Co(H_2O)_6]^{2+} + 24NH_4^+ + O_2. \quad (21)$$

Скорость превращения очень мала; и, следовательно, соединение неустойчиво в кислом растворе, но вместе с тем инертно.

Глава V посвящена вопросам устойчивости координационных соединений; в этой главе рассмотрена скорость реакции или лабильность. Важно помнить, что эти термины относятся к разным явлениям. *Устойчивость* комплекса зависит *от различия энергий исходных веществ и продуктов реакции* (энергия реакции на рис. 33). Устойчивое соединение будет характеризоваться значительно меньшей энергией, чем возможные продукты реакции. *Лабильность* соединения зависит от *различия энергий соединения и его активного комплекса*; если величина энергии активации большая, то реакция будет идти медленно.

Для комплексов с координационным числом шесть можно предсказать с определенной степенью надежности, какие комплексы будут лабильны, а какие инертны. Таубе первый обратил на это внимание, указав, что электронная

* Меченый ион $^{14}CN^-$ действительно химически идентичен немеченому $CN^-$; поэтому реакция протекает до тех пор, пока отношение $^{14}CN^-/CN^-$ в комплексе и в растворе не будет одинаковым.

структура комплекса оказывает существенное влияние на скорость реакций, в которые он вступает. Классификация шестикоординационных комплексов по числу и типу $d$-электронов центрального атома следующая:

*Лабильные комплексы*

1. Все комплексы, в которых центральный атом металла содержит $d$-электроны на $e_g$-орбитах ($d_{x^2-y^2}$- и $d_{z^2}$-орбиты, направленные к шести лигандам; см. разд. 5 гл. II), например $[Ga(C_2O_4)_3]^{3-}$, $d^{10}(t_{2g}^6e_g^4)$; $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $d^7(t_{2g}^5e_g^2)$; $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$, $d^9(t_{2g}^6e_g^3)$; $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $d^8(t_{2g}^6e_g^2)$; $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$, $d^5(t_{2g}^3e_g^2)$.

2. Все комплексы, содержащие менее трех $d$-электронов, например $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, $d^1$; $[V(phen)_3]^{3+}$, $d^2$; $[CaEDTA]^{2-}$, $d^0$.

*Инертные комплексы*

Октаэдрические $d^3$-комплексы и низкоспиновые $d^4$-, $d^5$-, и $d^6$-системы, например $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, $d^3(t_{2g}^3)$; $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $d^5(t_{2g}^5)$; $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, $d^6(t_{2g}^6)$; $[PtCl_6]^{2-}$, $d^6(t_{2g}^6)$.

Используя эту классификацию, можно предсказать, будет ли октаэдрический комплекс инертен или лабилен, если известны его магнитные свойства (высокоспиновый или низкоспиновый комплекс) и число $d$-электронов в центральном атоме.

Применение теории кристаллического поля позволяет разработать более подробную классификацию, нежели простое деление комплексов на «инертные» и «лабильные». Этот метод основан на сравнении энергии расщепления кристаллическим полем координационного соединения и его активного комплекса (вспомним, что под «активным комплексом» понимают конфигурацию исходных молекул, которая обеспечивает течение реакции без добавления энергии).

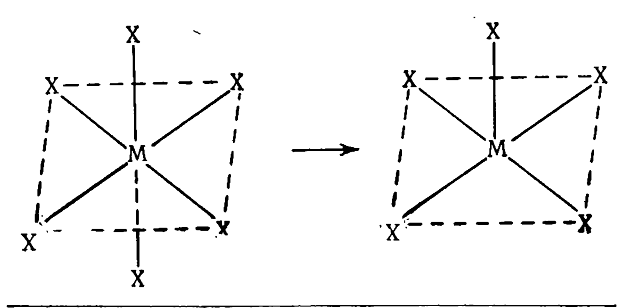
Если энергия расщепления кристаллическим полем исходного комплекса много больше аналогичной энергии для активного комплекса, то первый будет реагировать медленно; если различие мало, то реакция будет протекать быстро. Это различие влияет на скорость реакции, так как изменение энергии расщепления кристаллическим полем добавляется к энергии активации процесса. Если активный

комплекс характеризуется меньшей стабилизацией кристаллическим полем, чем начальный комплекс, то потеря устойчивости активного комплекса увеличивает энергию активации реакции и, следовательно, уменьшает ее скорость.

Были проведены вычисления энергии расщепления кристаллическим полем октаэдрических и квадратно-пирамидальных активных комплексов (табл. 15). Из этих данных

*Таблица 15*

**Энергия стабилизации кристаллическим полем октаэдрических и квадратно-пирамидальных высокоспиновых комплексов**




| Система | ЭСКП, Δ | | Изменение ЭСКП, Δ |
|---|---|---|---|
| | октаэдрический комплекс | квадратно-пирамидальный комплекс | |
| $d^0$ | 0 | 0 | 0 |
| $d^1$, $d^6$ | 0,40 | 0,45 | −0,05 |
| $d^2$, $d^7$ | 0,80 | 0,91 | −0,11 |
| $d^3$, $d^8$ | 1,20 | 1,00 | +0,20 |
| $d^4$, $d^9$ | 0,60 | 0,91 | −0,31 |
| $d^5$, $d^{10}$ | 0 | — | 0 |

можно вычислить потерю в энергии расщепления кристаллическим полем при образовании активного комплекса. Это дает существенное доказательство того факта, что множество октаэдрических комплексов реагируют с обра-

зованием пятикоординационного промежуточного комплекса (разд. 7); однако эти вычисления следует рассматривать как грубое приближение, так как модель, на которой они основаны, нельзя считать строго правильной для некоторых реакций, и, конечно, она неправильна для многих реакций.

Данные табл. 15 показывают, что при переходе от октаэдрических $d^3$- или $d^8$-комплексов к квадратно-пирамидальным наблюдается заметная потеря энергии. Поэтому следует ожидать, что эти комплексы будут реагировать медленно, что в действительности и наблюдается. Все другие высокоспиновые комплексы будут реагировать быстро; это также имеет место в действительности. Аналогичные вычисления были сделаны для низкоспиновых комплексов. При применении таких вычислений для низкоспиновых и высокоспиновых комплексов оказалось, что скорости реакций аналогичных инертных комплексов будут уменьшаться в ряду $d^5 > d^4 > d^8 \sim d^3 > d^6$ ($d^5$-, $d^4$- и $d^6$-системы являются низкоспиновыми). Известны экспериментальные подтверждения этого вывода.

Рассматривая заряд и размеры центрального атома комплекса, можно также более детально охарактеризовать скорость реакций, в которые вступает данный комплекс. Правила, используемые для объяснения устойчивости комплексов (разд. 2 гл. V), часто успешно применимы и для объяснения их кинетического поведения. Небольшие высокозаряженные ионы образуют наиболее устойчивые комплексы; эти же ионы образуют комплексы, медленно вступающие в химические реакции. Таким образом, лабильность комплексов уменьшается с увеличением заряда центрального атома для изоэлектронной серии $[AlF_6]^{3-} > [SiF_6]^{2-} > [PF_6]^{-} > SF_6$. Аналогично скорость обмена воды (22) уменьшается с увеличением заряда катиона в ряду $[Na(H_2O)_n]^+ > [Mg(H_2O)_n]^{2+} > [Al(H_2O)_6]^{3+}$.

$$[M(H_2O)_6]^{n+} + 6H_2O^* \rightleftarrows [M(H_2O^*)_6]^{n+} + 6H_2O. \qquad (22)$$

Комплексы с небольшим ионным радиусом центрального иона реагируют медленнее, чем с большим, например $[Mg(H_2O)_6]^{2+} < [Ca(H_2O)_6]^{2+} < [Sr(H_2O)_6]^{2+}$. В серии октаэдрических комплексов с одними и теми же лигандами наиболее медленно реагируют комплексы с самым большим

отношением заряда к радиусу. Правильность этого обобщения подтверждается данными скорости обмена воды, приведенными на рис. 35. Интересно отметить, что из комплексов переходных элементов первого ряда медленнее всего реагирует $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ ($d^8$-система), как и предсказано теорией кристаллического поля (гидраты ионов $M^{2+}$

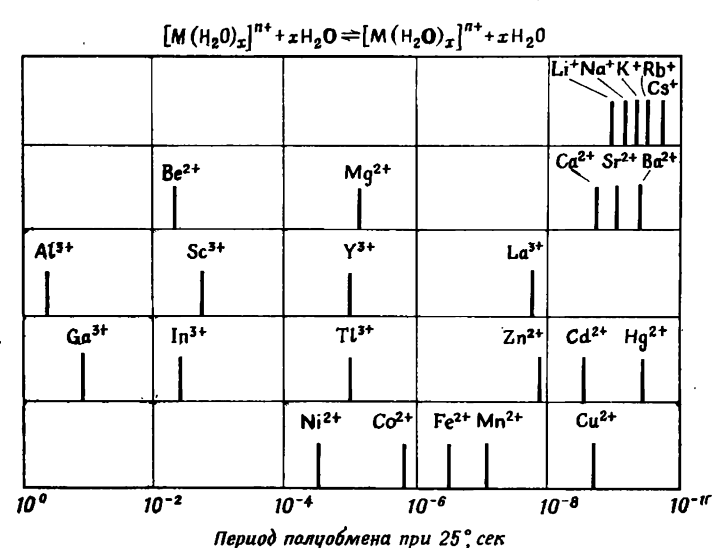



Рис. 35. Период полуобмена воды для гидратированных ионов металлов. [По данным статьи M. Eigen, Pure Appl. Chem., 6, 105 (1963).]

O — меченый кислород.

первого ряда переходных элементов — высокоспиновые комплексы). Большую скорость обмена $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ можно объяснить обменом молекул воды, расположенных выше и ниже плоскости квадрата в тетрагонально искаженном октаэдрическом комплексе. Оказалось, что четыре молекулы воды, расположенные в плоскости квадрата, реагируют значительно медленнее.

Четырехкоординационные комплексы (как тетраэдрические, так и плоские квадратные) реагируют в основном быстрее, чем аналогичные шестикоординационные системы. Выше было отмечено, что очень устойчивый комплекс

$[Ni(CN)_4]^{2-}$ быстро обменивается с $^{14}CN^-$ (20). Скорость же такого обмена для шестикоординационных комплексов, характеризующихся близкой устойчивостью, мала, например для $[Mn(CN)_6]^{4-}$ и $[Co(CN)_6]^{3-}$. Большая скорость реакций с четырехкоординационными комплексами обусловлена, возможно, тем фактом, что в них вокруг центрального иона достаточно места для вхождения в координационную сферу пятой группы. Наличие этой дополнительной группы будет способствовать вытеснению одного из первоначальных лигандов.

Для плоских квадратных комплексов не представляется возможным успешно применить широко разработанное для шестикоординационных комплексов обобщение об отношении заряда к радиусу. Так, для подгруппы никеля размер $M^{2+}$-ионов увеличивается с повышением атомного номера, а скорость реакций уменьшается в ряду $Ni^{2+} > Pd^{2+} \gg Pt^{2+}$. Скорость обмена $Cl^-$ в $[AuCl_4]^-$ на $^*Cl^-$ примерно в $10^4$ раз больше, чем для $[PtCl_4]^{2-}$, хотя по величине заряда ионов металлов можно было ожидать обратный порядок.

Как ранее было отмечено, *скорость* реакции *зависит* от ее *механизма*, т. е. от конфигурации и энергии активного комплекса, а следовательно, и от энергии активации. Для *октаэдрических систем* на энергию активации в большей степени оказывает влияние *разрыв связи металл — лиганд*; поэтому большой *положительный заряд* центрального иона *замедляет отрыв лиганда. В четырехкоординационных системах образование новых связей* металл — лиганд имеет очень важное значение, а большой *положительный заряд центрального иона* способствует этому.

Таким образом, правила, предсказывающие величину скорости реакций для шестикоординационных систем, часто не применимы для комплексов с меньшими координационными числами. Так как скорость зависит от механизма реакции и поскольку известно, что реакции комплексов могут протекать различными путями, то нельзя сделать обобщение, применимое ко всем комплексам независимо от типа реакции, в которые они вступают. Несмотря на это, правила, описанные в рассматриваемом разделе, удивительно согласуются с данными по скорости реакций октаэдрических комплексов.

## 5. Механизм реакций замещения

Теперь нужно рассмотреть приложение кинетических методов, а также других способов определения реакционного механизма. Реакции, в которые вступают координационные соединения, можно разделить на две большие категории: *реакции замещения и окислительно-восстановительные реакции.* Для каждой из них можно допустить большое число механизмов реакций.

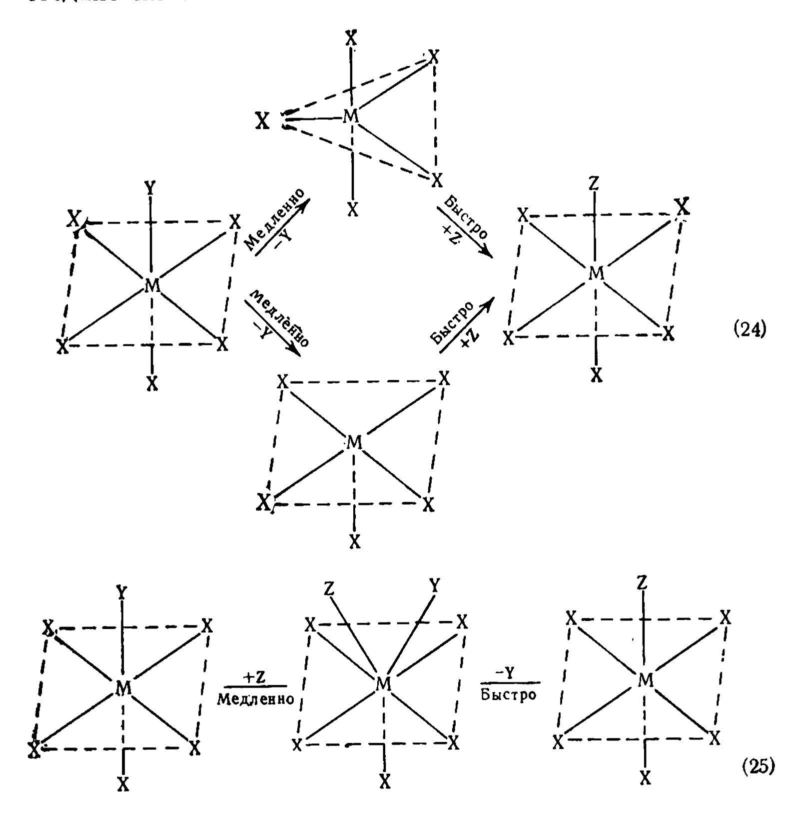
Для реакций замещения различают два основных механизма: *диссоциативный* и *процесс смещения.* Оба механизма можно описать общей реакцией замещения в октаэдриче-

$$[MX_5Y] + Z \rightarrow [MX_5Z] + Y. \qquad (23)$$

ском комплексе (23). Диссоциация предусматривает, что процессом, определяющим скорость всей реакции (медленный процесс), является отрыв лиганда Y с образованием пятикоординационного промежуточного соединения. Последующее же присоединение Z к промежуточному комплексу проходит быстро (24). Такой механизм обозначают $S_N1$, означающим *нуклеофильное, мономолекулярное замещение.* Реакция является нуклеофильной потому, что входящий лиганд присоединяется к положительно заряженному центру — иону металла (подобно ядру в атоме). *Мономолекулярная реакция* — это такая реакция, в которой скорость определяющая ступень включает только один вид реагирующих частиц.

*Механизм смещения* или $S_N2$ предусматривает образование семикоординационного промежуточного соединения как медленную стадию и последующую быструю его диссоциацию (25). Эта реакция *бимолекулярная*, так как в медленной стадии принимают участие два вида реагирующих частиц. Оба механизма можно различить, имея в виду, что в $S_N1$-процессе важную роль играет разрыв связи, а в $S_N2$-процессе — образование дополнительной связи металл — лиганд. Таким образом, обозначения $S_N1$ и $S_N2$ показывают, каково относительное значение для скорость определяющей ступени реакции имеют образование и разрыв связей. Теперь следует рассмотреть некоторые системы, которые были изучены с целью получения сведений

о механизме реакций замещения в координационных соединениях.




## 6. Реакции замещения в октаэдрических комплексах

Основная реакция замещения в водных растворах — обмен молекул воды (22) — была изучена для большого числа ионов металлов (рис. 34). Обмен молекул воды координационной сферы иона металла с основной массой молекул воды, присутствующей в качестве растворителя, для большинства металлов протекает очень быстро, и поэтому скорость такой реакции удалось изучить главным образом

методом релаксации. Метод заключается в нарушении равновесия системы, например резким повышением температуры. При новых условиях (более высокой температуре) система уже не будет находиться в равновесии. Затем измеряют скорость установления равновесия. Если можно изменить температуру раствора в течение $10^{-8}$ *сек*, то можно измерить скорость реакции, которая требует для своего завершения промежутка времени больше чем $10^{-8}$ *сек*.

Можно измерить также скорость замещения координированных молекул воды у различных ионов металлов лигандами $SO_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$, EDTA и др. (26). Скорость такой реакции

$$[M(H_2O)_x]^{n+} + L^{2-} \longrightarrow [M(H_2O)_{x-1}L]^{(n-2)+} + H_2O. \quad (26)$$

зависит от концентрации гидратированного иона металла и не зависит от концентрации входящего лиганда, что позволяет использовать для описания скорости этих систем уравнение первого порядка (27). Во многих случаях ско-

$$\text{Скорость} = k[M(H_2O)_x^{n+}] \quad (27)$$

рость реакции (27) для данного иона металла не зависит от природы входящего лиганда (L), будь то молекулы $H_2O$ или ионы $SO_4^{2-}$, $S_2O_3^{2-}$ или EDTA. Это наблюдение, а также тот факт, что в уравнение скорости этого процесса не включена концентрация входящего лиганда, позволяют предполагать, что эти реакции протекают по механизму, в котором медленная стадия заключается в разрыве связи между ионом металла и водой. Получающееся соединение, вероятно, затем быстро координирует находящиеся поблизости лиганды.

В разд. 4 данной главы было указано, что более высокозаряженные гидратированные ионы металла, такие, как $Al^{3+}$ и $Sc^{3+}$, обменивают молекулы воды медленнее, чем ионы $M^{2+}$ и $M^{+}$; это дает основание предполагать, что в стадии, определяющей скорость всего процесса, важную роль играет разрыв связей. Выводы, полученные в этих исследованиях, не окончательны, но они дают основание думать, что в реакциях замещения гидратированных ионов металлов важное значение имеют $S_N1$-процессы.

Вероятно, самыми изученными комплексными соединениями являются аммины кобальта(III). Их устойчивость, легкость приготовления и медленно текущие с ними реак-

ции делают их особенно удобными для кинетического изучения. Так как исследования этих комплексов были проведены исключительно в водных растворах, вначале следует рассмотреть реакции этих комплексов с молекулами растворителя — воды. Было установлено, что вообще молекулы аммиака или аминов, координированные ионом Co(III), настолько медленно замещаются молекулами воды, что обычно рассматривают замещение иных лигандов, а не аминов.

Была изучена скорость реакций типа (28) и найдено, что

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + H_2O \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH_2]^{3+} + X^- \qquad (28)$$

она первого порядка относительно комплекса кобальта (X — один из множества возможных анионов). Так как в водных растворах концентрация $H_2O$ всегда равна примерно 55,5 *M*, то нельзя определить влияние изменения концентрации молекул воды на скорость реакции. Уравнения скорости (29) и (30) для водного раствора экспериментально не различимы, так как $k$ просто равно $k'[H_2O] = k'[55,5]$. Следовательно, по уравнению скорости реак-

$$\text{Скорость} = k[Co(NH_3)_5X^{2+}], \qquad (29)$$

$$\text{Скорость} = k'[Co(NH_3)_5X^{2+}][H_2O], \qquad (30)$$

ции нельзя сказать, будет ли $H_2O$ участвовать в стадии, определяющей скорость процесса. Ответ на вопрос, протекает ли эта реакция по механизму $S_N2$ с заменой иона X на молекулу $H_2O$ или по механизму $S_N1$, предусматривающему вначале диссоциацию с последующим присоединением молекулы $H_2O$, нужно получить при помощи других экспериментальных данных.

Решения этой задачи можно добиться двумя типами экспериментов. Скорость гидролиза (замещение одного иона $Cl^-$ на молекулу воды) *транс*-$[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$ примерно в $10^3$ раз больше скорости гидролиза $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Увеличение заряда комплекса приводит к усилению связей металл — лиганд, а следовательно, и к торможению разрыва этих связей. Следует также учитывать притяжение входящих лигандов и облегчение протекания реакции замещения. Так как обнаружено уменьшение скорости по мере увеличения заряда комплекса, то в данном случае кажется более вероятным диссоциативный процесс ($S_N1$).

Другой способ доказательства основан на изучении гидролиза серии комплексов подобных *транс*-$[Co(en)_2Cl_2]^+$. В этих комплексах молекула этилендиамина заменена аналогичными диаминами, в которых атомы водорода у атома углерода замещены на группы $CH_3$. Комплексы, содержащие замещенные диамины, реагируют быстрее, чем этилендиаминный комплекс. Замена атомов водорода на $CH_3$-группы увеличивает объем лиганда, что затрудняет атаку атома металла другим лигандом. Эти стерические препятствия замедляют реакцию по механизму $S_N2$. Наличие вблизи атома металла объемистых лигандов способствует диссоциативному процессу, так как удаление одного из лигандов понижает их скопление у атома металла. Наблюдаемое увеличение скорости гидролиза комплексов с объемистыми лигандами является хорошим доказательством протекания реакции по механизму $S_N1$.

Итак, в результате многочисленных исследований ацидоаминных комплексов Co(III) оказалось, что замена ацидогрупп молекулами воды является по своему характеру диссоциативным процессом. Связь атом кобальта — лиганд удлиняется до некоторой критической величины прежде, чем молекулы воды начнут входить в комплекс. В комплексах, имеющих заряд 2+ и выше, разрыв связи кобальт — лиганд весьма затруднен, и вхождение молекул воды начинает играть более важную роль.

Было обнаружено, что замена ацидо-группы ($X^-$) в комплексе кобальта(III) на иную группу, чем молекула $H_2O$, (31) проходит вначале через замещение ее молекулой

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + Y^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5Y]^{2+} + X^- \qquad (31)$$

растворителя — воды с последующей заменой ее на новую

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} \xrightarrow[\text{Медленно}]{H_2O} [Co(NH_3)_5H_2O]^{3+} \xrightarrow[\text{Быстро}]{Y^-} [Co(NH_3)_5Y]^{2+}. \qquad (32)$$

группу Y (32). Таким образом, во многих реакциях с комплексами кобальта(III) скорость реакции (31) равна скорости гидролиза (28). Только ион гидроксила отличается от других реагентов в отношении реакционной способности сamминами Co(III). Он очень быстро реагирует с амминными комплексами кобальта(III) (примерно в $10^6$ раз

быстрее, чем вода) по типу реакции *основного гидролиза* (33).

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \longrightarrow [Co(NH_3)_5OH]^{2+} + Cl^- \qquad (33)$$

Найдено, что эта реакция первого порядка относительно замещающего лиганда $OH^-$ (34). Общий второй порядок

$$\text{Скорость} = k[Co(NH_3)_5Cl^{2+}][OH^-] \qquad (34)$$

реакции и необычно быстрое протекание реакции позволяют предположить, что ион $OH^-$ — исключительно эффективный нуклеофильный реагент по отношению к комплексам Co(III) и что реакция протекает по механизму $S_N2$ через образование промежуточного соединения. Однако это свойство $OH^-$ можно также объяснить и другим механизмом [уравнения (35), (36)]. В реакции (35) комплекс

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + OH^- \underset{}{\overset{\text{Быстро}}{\rightleftarrows}} [Co(NH_3)_4NH_2Cl]^{+} + H_2O, \qquad (35)$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^{+} \xrightarrow{\text{Медленно}} [Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + Cl^-, \qquad (36)$$

$$[Co(NH_3)_4NH_2]^{2+} + H_2O \xrightarrow{\text{Быстро}} [CO(NH_3)_5OH]^{2+}. \qquad (37)$$

$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ ведет себя как кислота (по Бренстеду), давая комплекс $[Co(NH_3)_4NH_2Cl]^{+}$, который является *амидо*-(содержащим $:\ddot{N}H_2^-$)-соединением — основанием, соответствующим кислоте $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Затем реакция протекает по механизму $S_N1$ (36) с образованием пятикоординационного промежуточного соединения, далее реагирующего с молекулами растворителя, что приводит к конечному продукту реакции (37). Этот механизм реакции согласуется со скоростью реакции второго порядка и отвечает механизму $S_N1$. Так как реакция в стадии, определяющей скорость, включает основание, сопряженное первоначальному комплексу — кислоте, то этому механизму дано обозначение $S_N1CB$.

Определить, какой из этих механизмов лучше всего объясняет экспериментальные наблюдения, очень трудно. Однако есть убедительные доказательства, подтверждающие гипотезу $S_N1CB$. Лучшие аргументы в пользу этого механизма следующие: октаэдрические комплексы Co(III) вообще реагируют по диссоциативному механизму $S_N1$, и нет никаких убедительных доводов, почему бы ион $OH^-$

должен обусловить процесс $S_N2$. Установлено, что ион гидроксила — слабый нуклеофильный реагент в реакциях с Pt(II), и поэтому кажется беспричинной его необычная реакционная способность по отношению к Co(III). Реакции с соединениями кобальта(III) в неводных средах служат прекрасным доказательством образования пятикоординационных промежуточных соединений, предусматриваемых механизмом $S_N1CB$.

Окончательным же доказательством является тот факт, что при отсутствии в комплексе Co(III) связей N — H он медленно реагирует с ионами $OH^-$. Это, конечно, дает основание считать, что для скорости реакции кислотно-основные свойства комплекса важнее нуклеофильных свойств $OH^-$. Эта реакция основного гидролиза amminных комплексов Co(III) является иллюстрацией того факта, что кинетические данные часто можно интерпретировать не только одним способом, и, чтобы исключить тот или иной возможный механизм, нужно осуществить довольно тонкий эксперимент.

В настоящее время исследованы реакции замещения большого числа октаэдрических соединений. Если рассмотреть их механизмы реакций, то чаще всего встречается диссоциативный процесс. Этот результат не является неожиданным, так как шесть лигандов оставляют мало места вокруг центрального атома для присоединения к нему других групп. Известно лишь немного примеров, когда доказано возникновение семикоординационного промежуточного соединения или обнаружено влияние внедряющегося лиганда. Поэтому $S_N2$ механизм нельзя полностью отвергнуть в качестве возможного пути реакций замещения в октаэдрических комплексах.

## 7. Реакции замещения в плоских квадратных комплексах

Для комплексов с координационным числом металла менее шести наиболее вероятным будет механизм замещения $S_N2$. Лучше всего изучены комплексы Pt(II) с координационным числом четыре. Для этого случая известно экспериментальное доказательство механизма $S_N2$. Скорости реакций с некоторыми комплексами Pt(II), имеющими

различные заряды, приведены в табл. 16. В этой серии комплексов заряд исходного комплекса Pt(II) меняется

*Таблица 16*

**Скорость некоторых реакций с комплексами Pt(II)**

| Реакция | $t_{1/2}$ при 25°, *мин* |
|---|---|
| $[PtCl_4]^{2-} + H_2O \longrightarrow [PtCl_3H_2O]^- + Cl^-$ | 300 |
| $[Pt(NH_3)Cl_3]^- + H_2O \longrightarrow [PtNH_3Cl_2H_2O]^0 + Cl^-$ | 310 |
| *цис*-$[Pt(NH_3)_2Cl_2]^0 + H_2O \longrightarrow [Pt(NH_3)_2ClH_2O]^+ + Cl^-$ | 300 |
| $[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + H_2O \longrightarrow [Pt(NH_3)_3H_2O]^{2+} + Cl^-$ | 690 |

от 2— до 1+, а скорость возрастает только в два раза (очень незначительный эффект). Разрыв связи Pt — Cl сильно затрудняется с увеличением положительного заряда комплекса, и образование новой связи становится более благоприятным. Незначительное влияние заряда комплекса на скорость реакции предполагает, что важны как образующаяся, так и разрывающаяся связи, и это характерно для $S_N2$-процесса.

Хорошим доказательством внедрения лиганда во внутреннюю координационную сферу служит второй порядок реакции: первый — по комплексу Pt(II) и первый — по внедряющемуся лиганду. Эта закономерность установлена для реакций с различными комплексами Pt(II) и с разнообразными лигандами. Небольшая сложность возникает оттого, что вода как растворитель также может быть потенциальным лигандом. В результате скорость реакции типа (38) подчиняется уравнению, содержащему два слагаемых (39); это указывает на то, что реакция протекает

$$[Pt(NH_3)_3Cl]^+ + Br^- \xrightarrow{H_2O} [Pt(NH_3)_3Br]^+ + Cl^- \qquad (38)$$

по двум механизмам, из которых только в один входит $Br^-$

$$\text{Скорость} = k[Pt(NH_3)_3Cl^+] + k'[Pt(NH_3)_3Cl^+][Br^-] \qquad (39)$$

в стадии, определяющей скорость реакции. Эксперименты с комплексами Pt (II) позволяют предположить, что

механизм реакции, в который не входит $Br^-$, не является $S_N1$-процессом; было сделано допущение, что молекула $H_2O$ из растворителя замещает ион $Cl^-$ в медленной стадии с последующей ее заменой ионом $Br^-$ (быстрая стадия). Предположенный механизм приведен на рис. 36. Участие растворителя до некоторой степени было продемонстрировано опытами проведения аналогичных реакций с различными растворителями. В растворителях, являющихся

$$\mathrm{H_3N{-}Pt(NH_3)_2{-}Cl} \xrightarrow[\text{Медленно}]{Br^-} \mathrm{H_3N{-}Pt(NH_3)_2(Br)(Cl)} \xrightarrow{\text{Быстро}} \mathrm{H_3N{-}Pt(NH_3)_2{-}Br}$$

$$\mathrm{H_3N{-}Pt(NH_3)_2{-}Cl} \xrightarrow[\text{Медленно}]{H_2O} \mathrm{H_3N{-}Pt(NH_3)_2(OH_2)(Cl)} \xrightarrow{\text{Быстро}} \mathrm{H_3N{-}Pt(NH_3)_2{-}OH_2} \xrightarrow[\text{Быстро}]{Br^-} \mathrm{H_3N{-}Pt(NH_3)_2(Br)(OH_2)} \xrightarrow{\text{Быстро}} \mathrm{H_3N{-}Pt(NH_3)_2{-}Br}$$

Рис. 36. Механизм реакции (38).

плохими лигандами ($CCl_4$, $C_6H_6$), был установлен второй порядок реакции, и внедряющийся лиганд, по-видимому, непосредственно входит в комплекс; в растворителях, являющихся хорошими лигандами ($H_2O$, спирты), механизм с реакцией первого порядка входит в общий процесс.

В реакциях замещения как с плоскими квадратными комплексами платины(II), так и с октаэдрическими комплексами кобальта(III) очень заметно влияние растворителя. Следует помнить, что во всех реакциях, проходящих в растворах, растворитель играет важную роль. Так, поведение комплекса в воде может заметно отличаться от его поведения в другом растворителе.

В настоящее время общепризнано, что плоские квадратные комплексы Pt(II) реагируют по механизму $S_N2$. Несмотря на то что по кинетике реакций замещения с другими квадратными комплексами известно мало работ, кажется вероятным, что и в этих системах процессы $S_N2$

также будут преобладать. Если внедряющийся лиганд оказывает влияние на величину скорости реакции, то важно узнать, какой лиганд промотирует самую быструю реакцию.

Изучение скорости реакций позволяет заключить, что лиганды, оказывающие сильное *транс*-влияние (разд. 8 гл. IV), быстро присоединяются к комплексам платины (II). Такие группы, как фосфины, $SCN^-$ и $I^-$, быстро реагируют с комплексами Pt(II); амины, $Br^-$, $Cl^-$ реагируют со средней скоростью; вода и $OH^-$ реагируют медленно. Это свойство отражает частично *нуклеофильность* (притяжение к положительно заряженному центру) этих групп и показывает, что $OH^-$ — плохой нуклеофильный реагент, по крайней мере в отношении платины(II). Надо отметить, однако, что порядок реакционной способности явно не является указателем только на притяжение лигандов к положительно заряженному центру. Если бы это было так, то $Cl^-$ реагировал бы быстрее, чем более крупные по объему анионы $Br^-$ и $I^-$. Наблюдаемый порядок реакционной способности можно объяснить легкостью, с которой внедряющийся лиганд может отдать свои электроны Pt(II). Иод-ион легче отдает электроны, чем $Cl^-$. Установлено хорошее соответствие между реакционной способностью внедряющейся группы и ее окислительным потенциалом. Вообще чем легче окисляется группа, тем быстрее реагирует она с комплексами платины(II).

Для тетраэдрических комплексов имеются очень ограниченные сведения о механизмах и скоростях реакций. Эти комплексы необычайно похожи на октаэдрические, и их реакции замещения часто протекают очень быстро. Возможно, что быстрое течение этих реакций частично указывает на наличие механизма $S_N2$. Требуемая для реакции энергия (энергия активации) будет уменьшаться, если внедряющаяся группа может способствовать разрыву связи металл — лиганд.

## 8. Механизм окислительно-восстановительных реакций

Теперь нужно рассмотреть другую категорию реакций с координационными соединениями — окислительно-восстановительные реакции. Окислительно-восстановитель-

ными называются такие реакции, в которых изменяется степень окисления атомов. В реакции (40) степень окисления кобальта уменьшается от 3 до 2 (кобальт вос-

$$[Co(NH_3)_5Cl]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5H_3O^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5Cl]^{2+} + 5NH_4^+ \qquad (40)$$

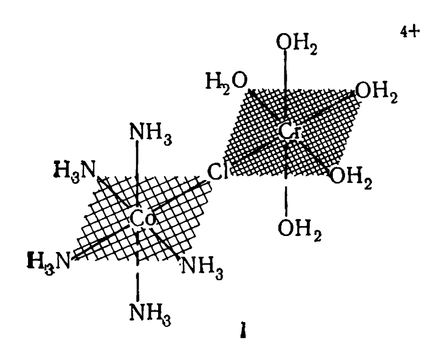
станавливается), а степень окисления хрома увеличивается от 2 до 3 (хром окисляется). Изменение степени окисления означает, что электрон от Cr(II) переходит к Co(III) [уравнения (41), (42)]. Механизм этой реакции должен объяснить, каким путем осуществляется переход этого электрона. Здесь возможны два пути:

$$Cr(II) \longrightarrow Cr(III) + e, \qquad (41)$$
$$e + Co(III) \longrightarrow Co(II). \qquad (42)$$

По одному из них электрон перескакивает от одной частицы к другой. Он называется *механизмом перехода электрона* или *механизмом внешнесферного активного комплекса.* По другому пути окислитель и восстановитель могут соединиться между собой мостиковой молекулой, атомом или ионом, по которому проходит электрон. Такой путь называют *механизмом атомного перехода* или *механизмом мостикового активного комплекса.*

Таубе с сотрудниками осуществили изящный эксперимент, демонстрирующий правильность второй концепции. Реакция (40) — одна из наиболее изученных; было обнаружено, что при восстановлении $Cr^{2+}$ комплекса $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ получающееся соединение хрома(III) всегда содержит ион хлора. Для более детального изучения этой реакции комплекс $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$, меченный радиоактивным изотопом $^{36}Cl^-$, помещали в раствор, содержащий $Cr^{2+}$ и обычные ионы $Cl^-$. После восстановления, которое проходило очень быстро, продукт реакции $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$ анализировали и обнаружили, что он содержит ионы хлора, меченные $^{36}Cl^-$. Это доказывало, что только комплекс кобальта был источником меченых ионов $Cl^-$, обнаруженных в комплексе хрома(III). Для объяснения этого результата был предложен механизм реакции (I), по которому активный комплекс имеет атомы хрома и кобальта, связанные ионом хлора. Хлоридный мостик обеспечивает переход электрона между двумя атомами металлов, подобно

медной проволоке, соединяющей два электрода. Как только электрон переходит от Cr(II) к Co(III), образующийся




Cr(III) притягивает ион $Cl^-$ сильнее, чем Co(II), и поэтому $Cl^-$ входит в комплекс Cr(III). Прямой переход электронов от комплекса хрома к комплексу кобальта, сопровождающийся переходом $^{36}Cl^-$, кажется маловероятным, так как если бы это было так, то немеченый $Cl^-$ из раствора входил бы в комплекс Cr(III) так же легко, как и $^{36}Cl^-$ в комплекс кобальта.

Реакцию (40) и аналогичные ей реакции обычно выбирают для подобного исследования из-за инертности комплексов Co(III) и Cr(III) и лабильности комплексов Co(II) и Cr(II). Таким образом, быстрая окислительно-восстановительная реакция заканчивается задолго до начала реакции замещения в комплексах Cr(III) и Co(III). Лабильность комплекса $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ обеспечивает быстрый отрыв молекул воды и образование промежуточного мостикового соединения (I). Полученные результаты требуют такого механизма реакции, по которому координированные ионы хлора никогда не выделялись бы в раствор, так как в последнем случае образовывались бы заметные количества $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ и немеченого $[Cr(H_2O)_5Cl]^{2+}$. Механизм же, по которому ион $^{36}Cl^-$ соединяет атомы Cr и Co для перехода электронов, очень хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Были изучены реакции с рядом комплексов трехвалентного кобальта ($[Co(NH_3)_5X]^{2+}$) в растворе, содержащем

соединения хрома(II), и было найдено, что переход группы $X^-$ к атому хрома происходит в том случае, если $X^- = NCS^-$, $N_3^-$, $PO_4^{3-}$, $C_2H_3O_2^-$, $Cl^-$, $Br^-$ и $SO_4^{2-}$ (43). Это позволяет предположить, что все эти реакции протекают по механизму атомного перехода. Скорости этих реакций возра-

$$[Co(NH_3)_5X]^{2+} + [Cr(H_2O)_6]^{2+} + 5H_3O^+ \longrightarrow$$
$$\longrightarrow [Co(H_2O)_6]^{2+} + [Cr(H_2O)_5X]^{2+} + 5NH_4^+ \qquad (43)$$

стают в ряду $C_2H_3O_2^- < SO_4^{2-} < Cl^- < Br^-$. По-видимому, самые быстрые реакции вызывают те ионы, которые легче всего образуют мостики и которые обеспечивают для перехода электронов надежный путь. Интересно, что комплекс

$$[(NH_3)_5Co-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH{=}CH-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH]^{2+}$$

легче восстанавливается соединением хрома(II), в то время как восстановление комплекса

$$[(NH_3)_5Co-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2-CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH]^{2+}$$

протекает очень медленно. Это различие обусловлено тем, что, несмотря на образование обеими группами мостиков между атомами Co и Cr, органическая группа, содержащая двойную связь, оказывается лучшим проводником электронов.

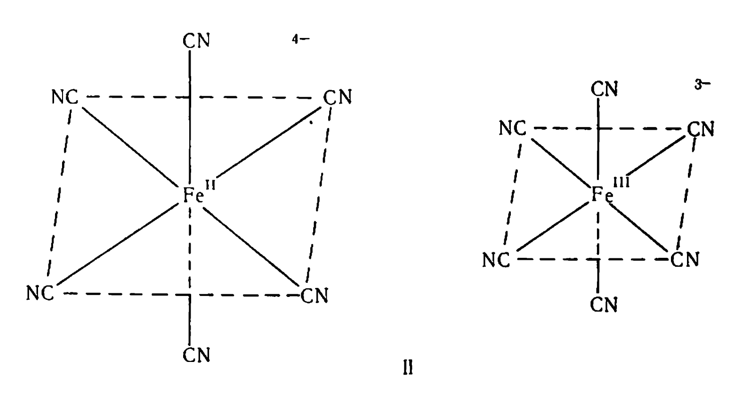
Окислительно-восстановительные реакции, идущие по механизму перехода электронов по мостиковой группе, часто встречаются. В приведенных выше реакциях окислительно-восстановительный процесс сопровождается переходом и мостикового атома. Последнее не является обязательным условием такого механизма реакции, но без этого трудно определить, включает ли процесс передачи электронов участие мостикового атома или нет. Известно большое число окислительно-восстановительных реакций комплексов, протекающих, вероятно, по механизму непосредственной передачи электронов. Скорость реакции (44)

$$[{}^*Fe(CN)_6]^{4-} + [Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow [{}^*Fe(CN)_6]^{3-} + [Fe(CN)_6]^{4-}. \qquad (44)$$

(которая в действительности вовсе и не является реакцией) можно изучить введением в комплекс либо радиоактивного изотопа Fe, либо $^{14}C$; реакция идет очень быстро.

Ферро- и феррицианид-ионы инертны ($[Fe(CN)_6]^{4-}$ является низкоспиновой $d^6$-системой; $[Fe(CN)_6]^{3-}$ — низкоспиновой $d^5$-системой); поэтому диссоциация, или реакция обмена ионов $CN^-$, или какие-либо реакции замещения идут очень медленно. Тот факт, что окислительно-восстановительная реакция идет очень быстро, в то время как реакции замещения протекают медленно, безусловно, исключает возможность передачи электрона через мостиковый активный комплекс, так как образование активного комплекса сводится к процессу замещения.

Если исключить мостиковый механизм, то остается только непосредственная передача электронов. С теоретической точки зрения имеются серьезные замечания относительно этого процесса. В соответствии с принципом Франка — Кондона в процессе перехода электрона существенно не меняется пространственное расположение атомов, так как очень легкие электроны перемещаются много быстрее тяжелых атомов. Рассмотрим применение этого принципа к процессу непосредственной передачи электронов. Лиганды могут ближе подойти к меньшему иону $Fe^{3+}$, чем к большему по размеру $Fe^{2+}$ (II). При переходе электрона от




II

$[Fe(CN)_6]^{4-}$ к $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ни один из атомов Fe, C или N не успеет сместиться. Поэтому результатом перехода элек-

трона явится образование $[Fe(CN)_6]^{3-}$, у которого связи Fe — C окажутся слишком длинными, и $[Fe(CN)_6]^{4-}$, у которого связи Fe — C будут слишком короткими. Оба продукта реакции обладают большей энергией по сравнению с нормальными ионами, в которых связи Fe — C имеют определенную длину (длину, которая соответствует наиболее низким значениям энергии).

Описанный выше процесс напоминает перпетуум-мобиле. Вначале были ионы $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$; между ними осуществляется переход электрона, и тут же получаются те же два иона, но с избытком энергии. Но процесс, в котором происходит только увеличение энергии, не может осуществляться, и, следовательно, такое описание реакции ошибочно. Реакция может идти только в том случае, если системе сообщено по крайней мере такое же количество энергии, сколько было у нее отнято. Следовательно, прежде чем произойдет передача электрона, связи Fe — C в комплексе $[Fe(CN)_6]^{4-}$ должны укоротиться, а в $[Fe(CN)_6]^{3-}$ удлиниться, а для этого системе необходимо сообщить некоторое количество энергии. Для осуществления этой реакции геометрическое строение ионов $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ должно быть аналогичным. Тогда продукты реакции и исходные ионы при переходе электрона будут эквивалентны и в результате такого процесса не будет получаться избыточная энергия.

Рассматривая количество энергии, необходимое для того, чтобы окислитель и восстановитель имели близкое строение, можно понять скорость многих реакций с непосредственным переходом электрона. Так как $[Fe(CN)_6]^{3-}$ и $[Fe(CN)_6]^{4-}$ до некоторой степени похожи, то относительно небольшое добавление энергии (энергии активации) сделает эти ионы неразличимыми; таким образом, переход электрона может происходить быстро. Реакция (45) идет очень медленно. Комплексы $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ и $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ мало различаются по размерам, а следовательно, можно

$$[^*Co(NH_3)_6]^{3+} + [Co(NH_3)_6]^{2+} \longrightarrow [^*Co(NH_3)_6]^{2+} + [Co(NH_3)_6]^{3+} \qquad (45)$$

ожидать, что обмен электроном между ними будет идти быстро. Однако оба комплекса различаются электронными конфигурациями; $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ имеет конфигурацию $t_{2g}^5e_g^2$,

а $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ — $t_{2g}^6$. Следовательно, у обоих комплексов до перехода электрона должны измениться длина связей Co — N и электронная конфигурация. Это и является причиной очень медленного течения реакции.

Кроме того, на скорость непосредственного перехода электрона влияют и другие факторы; например, чем больше проводимость лигандов, тем легче электрон будет переходить от одного комплекса к другому. Следует ожидать, что цианид-ионы будут хорошо осуществлять передачу электронов, и, действительно, было найдено, что в большинстве похожих цианидных комплексов переход электронов между комплексами был очень быстрым. То же справедливо для хорошо проводящих систем $[M(phen)_3]^{n+}$ и $[M(bipy)_3]^{n+}$ по сравнению с $[M(en)_3]^{n+}$ и $[M(NH_3)_6]^{n+}$.

**Упражнения**

1. Укажите, какие из перечисленных ниже комплексов будут инертными, а какие лабильными, и обоснуйте это.

| | |
|---|---|
| $[Al(C_2O_4)_3]^{3-}$, | $[V(H_2O)_6]^{3+}$, |
| $[Cr(C_2O_4)_3]^{3-}$, | $[V(H_2O)_6]^{2+}$, |
| $[CoF_6]^{3-}$ (высокоспиновый), | $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, |
| $[Fe(CN)_6]^{4-}$ (низкоспиновый), | $[PtCl_6]^{2-}$ (низкоспиновый). |

2. Укажите порядок уменьшения лабильности для аналогичных комплексов каждой из следующих серий ионов металлов и дайте объяснение. а) $Mg^{2+}$, $Ca^{2+}$, $Sr^{2+}$, $Ba^{2+}$ и $Ra^{2+}$. б) $Mg^{2+}$, $Al^{3+}$ и $Si^{4+}$. в) Высокоспиновые комплексы $Ca^{2+}$, $V^{2+}$, $Cr^{2+}$, $Mn^{2+}$, $Fe^{2+}$, $Co^{2+}$, $Ni^{2+}$, $Cu^{2+}$ и $Zn^{2+}$.

3. Объясните, почему $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ восстанавливается $[Cr(H_2O)_6]^{2+}$ значительно медленнее, чем $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$. Напишите в обоих случаях формулы продуктов реакции.

4. Комплекс $[Co(NH_3)_5SO_3]^+$ реагирует в кислом растворе с выделением $SO_2$. Можно ли ожидать, что уравнение скорости этой реакции будет иметь вид

$$\text{Скорость} = k[Co(NH_3)_5SO_3^+][H^+],$$

$$[Co(NH_3)_5OSO_2]^+ + 2H^+ \xrightarrow{H_2{}^{18}O} [Co(NH_3)_5OH_2]^{3+} + SO_2.$$

Возможно, что реакция будет протекать без перехода $^{18}O$ в продукты реакции из меченой воды как растворителя. Предложите разумный механизм реакции, который бы соответствовал уравнению скорости реакции и отсутствию изотопа $^{18}O$ в конечном продукте.

5. Комплексы $[AuCl_4]^-$ и $[Au(dien)Cl]^{2+}$ претерпевают очень быстрый обмен изотопами хлора

$$[Au(dien)Cl]^{2+} + {}^*Cl^- \longrightarrow [Au(dien){}^*Cl]^{2+} + Cl^-.$$

Уравнение скорости для этих реакций имеет вид

$$\text{Скорость} = k[\text{комплекс}] + k'[\text{комплекс}][Cl^-].$$

Предложите механизм реакции, соответствующий этим данным.

6. Комплексы $[M(bipy)_3]^{2+}$ переходных металлов первого ряда диссоциируют в воде.

$$[M(bipy)_3]^{2+} + 2H_2O \longrightarrow [M(bipy)_2(H_2O)_2]^{2+} + bipy.$$

Измерены скорости этих реакций и обнаружено увеличение скорости в ряду $Fe^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+} \sim Mn^{2+} \sim Cu^{2+} \sim Zn^{2+}$. Указать причину такого порядка реакционной способности.

## ЛИТЕРАТУРА

Basolo F., Pearson R. G., Mechanisms of Inorganic Reactions, Wiley-Interscience, New York, 1958.

Taube H., Rates and mechanisms of substitution in inorganic complexes in solution, Chem. Revs., **50**, 69 (1952).

Taube H., Mechanisms of redox reactions of simple chemistry, in H. J. Emeléus and A. G. Sharpe (eds.), Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic, New York, 1959, vol. I, pp. 1—50.

Ingold C. K., Nyholm R. S., Tobe M. L., Orienting effects in octahedral aquation, Nature, **187**, 477 (1960); Orientation in octahedral basic hydrolysis, Nature, **194**, 344 (1962).

P e a r s o n R. G., Crystal field theory and substitution reactions of metal ions, J. Chem. Educ., **38**, 164 (1961).

B a s o l o F., P e a r s o n R. G., Mechanisms of substitution reactions of metal complexes, in H. J. Emeléus and A. G. Sharpe (eds.), Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, Academic, New York, 1961, vol. III, pp. 1—89; The *trans*-effect in metal complexes, in F. A. Cotton (ed.), Progress in Inorganic Chemistry, Wiley-Interscience, New York, vol. IV, pp. 381—453.

S u t i n N., Electron exchange reactions, Ann. Rev. Nuclear Sci. **12**, 285 (1962).

# ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

# УКАЗАТЕЛЬ КОМПЛЕКСОВ

СОДЕРЖАНИЕ

Ф. Басоло, Р. Джонсон

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Редактор *Г. М. Мануйлова.* Художник *С. Г. Ципорин*
Художественный редактор *Е. И. Вескова.* Технический редактор *Л. М. Харьковская*

Сдано в производство 29/III 1966 г. Подписано к печати 18/VII 1966 г. Бумага 84×108$^{1}/_{32}$=3,06 бум. л. 10,29 усл. печ. л. Уч.-изд. л. 9,12. Изд. № 3/3460. Цена 83 к. Зак. 177. Тем. план 1966 г. изд-ва «Мир», пор. № 94

ИЗДАТЕЛЬСТВО «МИР»
Москва, 1-й Рижский пер., 2

Московская типография № 16 Главполиграфпрома Комитета по печати при Совете Министров СССР. Москва, Трехпрудный пер., 9